This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Google

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

WIDENER LIBRARY
HX HCQG Z

Sci 1285.52

Harvard College Library

FROM

transferred from
Chemical Laboratory

TRANSFERRED TO
CABOT SCIENCE LIBRARY

SCIENCE CENTER LIBRARY

Gibbs

CHEMISCHES
CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

73. JAHRGANG (5. FOLGE. 6. JAHRGANG) 1902. II.
JULI BIS DEZEMBER.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

DR. ALEXANDER IN CHARLOTTENBURG. — PROF. DR. G. BODLÄNDER IN BRAUNSCHWEIG. DR. BÖTTGER IN LEIPZIG. — DR. BURIAN IN LEIPZIG. — ING.-CHEMIKER P. DAUGE IN RIGA. — DR. DÜSTERBEHN IN HEIDELBERG. — DR. ETZOLD IN LEIPZIG. — DR. FAHRENHORST IN BERLIN. — PROF. DR. E. FROMM IN FREIBURG I. B. — J. HAZARD IN LEIPZIG. — DR. HELLE IN LEIPZIG. — DR. HENLE IN HATTENHEIM. — DR. HÖNIGSBERGER IN BERLIN. — HOFRAT O. LUTZ IN RIGA. — DR. MACH IN MARBURG. — DR. MAI IN BERLIN. — DR. MITTASCH IN LEIPZIG. — DR. NEUBERG IN BERLIN. — DR. B. PRAGER IN BERLIN. — PROF. DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — PROF. DR. RASSOW IN LEIPZIG. — DR. ROTH IN BRESLAU. — REG.-RAT DR. U. SACHSE in BERLIN. — DR. v. SODEN IN LEIPZIG. — Dr. R. STELZNER IN BERLIN. — DR. WOY IN BRESLAU.

REDIGIERT VON

DR. ALBERT HESSE.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1902. II.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1902.

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr. 1—	1	Nr. 14—	869
„ 2—	85	„ 15—	921
„ 3—	177	„ 16—	977
„ 4—	237	„ 17—	1025
„ 5—	317	„ 18—	1087
„ 6—	413	„ 19—	1169
„ 7—	493	„ 20—	1237
„ 8—	557	„ 21—	1289
„ 9—	617	„ 22—	1353
„ 10—	673	„ 23—	1377
„ 11—	721	„ 24—	1397
„ 12—	777	„ 25—	1441
„ 13—	837	„ 26—	1489

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

31,130
5,28

Systematisches Register.

I. Apparate.

App. zur Trennung nicht mischbarer Fll. durch Zentrifugieren (Spurge) 237. — Eine leicht herstellbare Cuvette für Strahlenfilter (Winther) 237. — Neue Form d. Abich'schen Mörsers (Iwanoff) 237. — Extraktionsapparat für d. Erschöpfung wss. Fll. (Sollmann) 238. — Spritzflasche (Kohrs) 238. — Walzenförmiger Fraktionskolben (Mehring) 238. — Absaugtrichter (Milbauer) 413. — Kühler mit luftdicht verbundener Vorlage (Goeckel) 413. — Theorie d. Bunsenbrenners und ein neuer Ölgasbrenner (Herde) 413. — Extraktionsapp. (Stephani u. Böcker) 557. — Messung hoher Temperaturen mit d. Pyrometer Wanner (Hase) 557. — Neue Laboratoriumsapp. (Pilz) 558. — App. z. Unters. d. Kontaktwirkgg. (Trillat) 673. — Elektrisch geheizte Öfen (Haagn) 673. — Aräopyknometer (Raikow) 674. — Misch-, Trenn- und Schüttelmaschine (Kippenberger) 674. — Schmelzpunktbestimmungsapp. (Thiele) 674. — App. z. automatischen Abmessen v. Fll. (Striebel) 675. — Halter für Reagensgläser, Kochkolben, Glühtiegel (Bongardt) 675. — Laboratoriumsapparate (Raikow) 675. — Molekulargewichts-Bestimmungsapp. (Rogovin) 675. — Scheibenkühler (Gladbach) 677. — Titrierapp. mit automatischer Nullpunktseinstellung (Schmidt) 677. — Platinschale mit Zuglöchern u. Schornstein (Hebebrand) 721. — Röhrchen zur kolorimetrischen Best. d. Borsäure (Hebebrand) 721. — Einfache Form d. Landsberger'schen App. zur Best. d. Kp. v. Lsgg. (Ludlam) 722. — Neues Silbervoltameter (Farup) 722. — Dreiteiliger App. zum Trocknen u. Reinigen v. Gasen (Dowzard) 869. — Neuer Dialysator (Jordis) 869. — Extraktionsapp. für auf d. Filter befindl. Niederschläge (Gwiggner) 870. — Absorptions- u. Waschapparate (Cochius) 921. — Spritzflasche (Weiskopf) 921. — Kohlenkalorimeter (Rosenhain) 1169. — Laboratoriumsapparate (Dujardin) 1169. — Vakuum-Exsikkator mit regulierbarer Glühlichtheizung (Skita) 1169. — Bürette zur raschen u. genauen Ermittelung d. schwefligen Säure im schwefligen Saturationsgase (Landes) 1170. — Apparate z. Extrahieren wss. Fll. mit Chloroform, resp. Äther (Katz) 1353. — Automatische Pipette z. raschen Abmessen (Schulz) 1353. — Turbine mit direkter Rührvorrichtung (Mamlock) 1353. — App. z. Darst. v. reinem Wasserstoff (Vèzes u. Labatut) 1489. — Pipetten-Bürette (Gawalowski) 1489. — Filtrierpapierprüfer (Herzberg) 1490. — Laboratoriums-Dampfüberhitzer (Freundlich) 1490. — Laboratoriums-Schüttelmaschine (Moody) 1490.

II. Allgemeine und Physikalische Chemie.

Klassifikation d. Elemente (Armstrong) 177. Theorie d. elektrolytischen Dissociation (Roloff) 177. — Modifizierte Gleichheitszeichen in d. chemischen Zeichensprache (Marshall) 238. — Wahre Dichte chem. Verbb. (Kanonnikoff) 1237. — Einfl. d. Temperatur auf die Elastizität der Elemente (Schaefer) 1289.
Temperaturkoëffizienten der Ionen im W. (Kohlrausch) 177. — Teilbarkeit d. Atome (Mackenzie) 239. — Jahresber. d. amerikanischen Kommisson f. Atomgewichte (Erdmann) 317. — Numerische Beziehung zwischen Atomgewichten (Vincent) 317. Verhältnisse d. Atomgewichte (Marshall) 617. — Mathematischer Ausdruck des Valenzgesetzes (Martin) 677. — Stellung d. Elemente d. seltenen Erden im periodischen System (Brauner) 870. — Berechnung von Atomgewichten (Clarke) 977. — Prout'sche Atomgewichtshypothese (Hollins) 1025. — Elektroaffinität als Basis zur Systematisierung von anorgan. Verbb. (Abegg u. Bodländer) 1087. Stereochemie des Stickstoffs (Reychler) 1170. — Tellurische Verteilung der Elemente in Bezug auf ihr Atomgewicht (Ackroyd) 1237.—Molekulargewichtsbest. fester u. fl. Körper im Weinhold'schen Vakuumgefäfs (Erdmann und v. Unruh) 1491. — Best. von Dampfdichten unter vermindertem Druck (Erdmann) 1493.

Gase.

Behandlung verflüssigter Gase in geschlossenen Röhren (Moissan) 1. — Chemische Veränderung u. elektr. Leitfähigkeit von Gasen (Armstrong) 85. 177. — Gasketten (Lorenz) 239. — Einw. v. radioaktiven Stoffen auf das Leuchten v. Gasen (de Hemptinne) 240. — Gasdruckgesetz zwischen 75 u. 150 mm Quecksilber (Rayleigh) 240. — Gase d. Atmosphäre (Keller) 240. 493. — Best. d. Zusammendrückbarkeit von Dämpfen (Steele) 317. 679. — Temperaturmessungen (Travers, Senter u. Jaquerod) 677. — Zusammensetzung v. Dämpfen (Carveth) 685. 1027.

Elektrizität.

Elektrischer Leitungswiderstand d. Stahles u. reinen Eisens (Benedicks) 1. — Diffusionsstrom in Elektrolyten (Drude) 1. — Verbesserung d. App. zur Messung d. Dielektrizitätskontanten (Drude) 1. — Depolarisation d. Wasserstoffelektrode (de Bottens) 2. — Maxwell'sche Theorie d. Elektrizität (Platner) 85. 922. — Wanderung galvanischer Polarisation durch Platin- u. Palladiumplatten (Nernst u. Lessing) 240. — Bestimmung d. Überführungszahl v. Salzen in Phenol (Riesenfeld) 318. — Konzentrationsketten mit nicht mischbaren Lösungsmitteln (Riesenfeld) 318. — Elektrolytische Erscheinungen an d. Grenzfläche zweier Lösungsmittel (Nernst u. Riesenfeld) 318. — Elektrolytische Zellen mit gasförmigem Lösungsmittel (Hagenbach) 318. — Leitfähigleit u. Dielektrizitätskonstanten v. Lösungsmitteln (Eversheim) 318. — Elektrolyse wss. Lsgg. an platinierten Anoden u. elektrolytische Dithionatbildung (Foerster u. Friessner) 415. — Galvanische Ketten, welche auf der Einw. von 2 Flüssigkeiten auf einander begründet sind (Berthelot) 415. — Magnetostriktion v. Stahl, Nickel, Kobalt und Nickelstahl (Nagaoka u. Honda) 415. — Thermodynamik u. Dissociationstheorie binärer Elektrolyte (Planck) 416. — Leitvermögen der Gemische v. Elektrolyten (Sabat) 416. — Leitungswiderstand von Metallen, Legierungen u. gelösten Elektrolyten (Mewes) 416. — Beziehung zwischen d. Intensität d. Voltastromes u. d. elektrolyt. Ausbeute (Berthelot) 493. — Dissociierende Einw. verschiedener Regionen d. Spektrums auf d. Substanz (Le Bon) 493.—Elektrolyse geschmolzener Salze (Lorenz) 494. 922. — Unipolare elektrische Ströme in Elektrolyten (Christiansen) 494. — Elektrische Leitfähigkeit v. Lsgg. mit Bromäthyl (Plotnikow) 617. — Geschwindigkeit d. Ionen von $AgNO_3$ (Schlundt) 617. — Das elektrochemische Verhalten d. Schwefels (Küster u. Hommel) 618. — Elektrolyse v. Alkalisalzgasen (Wilson) 618. — Elektrolytische Wrkgg. v. Säurealkaliketten (Berthelot) 618. — Normalelemente (Jaeger) 619; (Luther) 619. — Genauigkeit d. verbesserten Voltameters (Richards u. Heimrod) 620. — Verhalten d. Diaphragmen während d. Elektrolyse wss. Lsgg. (Hittorf) 620. — Überjodsäure (Müller und Friedberger) 621. — Elektrochem. Äquivalent d. Silbers (Leduc) 679. — Elektrolyse d. Alkalichloride (Foerster u. Müller) 679. — Zellen z. Messen d. hohen osmotischen Druckes (Morse u. Frazer) 679. — Legierungspotentiale u. Deckschichten-

bildung (Haber) 681. — Elektrolytische Erscheinungen an d. Grenzfläche zweier Lösungsmittel (Hittorf) 723. — Elektrolytische Gewinnung v. Chlor u. Alkali (Glaser) 723. — Elektrolytische Darst. neuer Legierungen (Coehn) 724. — Positive Elektronen (Wien) 724. 1289. — Diffusionsstrom in Elektrolyten (Urbasch) 724. — Amalgampotentiale u. Einatomigkeit in Quecksilber gel. Metalle (Haber) 725. — Elektrokapillarkurve (Van Laar) 725. — Kathodische Polarisation in verdünnter Schwefelsäure (Tafel) 777. — Elektrische Doppelschicht u. absolutes Potential (Billitzer) 872. — Normalelemente (Cohen) 873. — Elektrolyse von Salzgemischen (Leduc) 874. — Elektrolyse geschmolzener Salze (Bodländer) 922. — Zerfallen d. Anode (Wohlwill) 922. — Zustand v. Elektrolyten in wss. Lsg. (Hantzsch) 922. — Kathodische Polarisation u. B. v. Legierungen (Coehn) 923. — Kadmiumamalgame und ihr elektromotorisches Verhalten (Bijl) 1025. — Elektrische Dissociierung u. Leitung in Gasen, Elektrolyten u. Metallen (Stark) 1171. 1377. — Intensitätsgrenze d. elektrischen Stromes (Berthelot) 1171. — Unterss. über Elemente, welche auf d. gegenseitigen Einw. von zwei Salzlsgg. begründet sind (Berthelot) 1171. 1397. — Einfl. d. Kathodenmaterials bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper (Löb) 1172. — Einfl. d. Temperatur auf d. Leitfähigkeit v. elektrolytischen Lsgg. (Bousfield und Lowry) 1289. — Amalgampotentiale (Reuter) 1290. — Dünne Metallstreifen erhalten durch kathodische Zerstäubung (Houllevigue) 1377. — Elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat (Burrows) 1378. — Anodische Zersetzungspunkte wässeriger Natronlauge (Plzák) 1397. — Leitfähigkeit v. Metalloxyden u. -sulfiden (Streintz) 1493.

Licht.

Radioaktivität v. Thoriumverbb. (Rutherford u. Soddy) 6. 419. — Radioaktivität von Uranium (Soddy) 7. 420. 1290. — Dynamik u. Statik bei Lichtwrkg. (Wilderman) 181. 242. — Spannungstheorie d. photographischen Wrkg. (Bose) 241. — Spektra v. d. Dissociation d. Wasserdampfes herrührend (Trowbridge) 319. — Unsichtbare Fluoreszenz (Dufour) 319. — Rotationsdispersion d. spontan aktiven Körper (Winther) 416. — Radioaktive Substanzen (Rutherford u. Brooks) 417. — Zerlegung einander entsprechender Serienlinien im magnetischen Felde (Runge u. Paschen) 418. — Selbstinduktion im ultravioletten Teil der Funkenspektra (Néculcéa) 494. — Becquerelstrahlen u. radioaktive Substanzen (Giesel) 725. — Ursache u. Natur d. Radioaktivität (Rutherford u. Soddy) 874. 1290. — Chem. Lichtwirkgg. IV. (Ciamician u. Silber) 1087. 1378. — Verhalten verschiedener Photometerpapiere gegen d. Spektrum beim direkten photographischen Schwärzungsprozesse (Eder) 1088. — Drehungsvermögen organ. Verbb. (Tschugajeff) 1238. — Chem. Wirkgg. d. Kanalstrahlen (Schmidt) 1290. — Wirkung v. Quecksilberdampf auf d. Heliumspektrum (Collie) 1290. — Selbststrahlende Materie, Atome und Elektronen (Köthner) 1397. — Spektroskopische Methoden (Konen) 1493.

Wärme. Thermochemie.

Pyrochem. Rkk. (Rohland) 2. — Spez. Wärmen u. latente Verdampfungswärmen hochsiedender organischer Substanzen (Louguinine) 2. — Thermale Eigenschaften v. CO_2 u. Äthan (Kuenen u. Robson) 90. — Berechnung v. Löslichkeiten u. Gleichgewichtskonstanten chem. Rkk. (Findlay) 178. 1378. — Molekulare Schmelzwärme (Robertson) 178. 875. — Best. der Gefrierpunktserniedrigungskonstante für Elektrolyte (Hebb) 241. — Verdrängung starker Basen durch ammoniakal. Kupferoxyd (Bouzat) 319. — Verdünnungswärme v. Natriumsulfat (Colson) 419. — Dampfdrucke im System: Wasser, Aceton u. Phenol. III. (Schreinemakers) 621. — Spez. Wärme u. Verdampfungswärme d. Paraffin- u. Methylenkohlenwasserstoffe (Mabery u. Goldstein) 681. — Thermochemische Konstante (Clarke) 1025. — Verhalten einiger Legierungen zum Gesetz v. Wiedemann u. Franz (Schulze) 1291. — Extrapolation d. Schmelzpunktes (Ssobolewa) 1378. — App. u. allgemeine Methode d. Ebullioskopie (Oddo) 1398. — Ebullioskopie flüchtiger Substanzen u. d. Methode v. Ciamician (Oddo) 1398. — Ebullioskopie flüchtiger Substanzen und Molekulargewicht einiger anorgan. Chloranhydride u. d. Jods (Oddo) 1398. — Dampftensionen in ternären Mischungen (Schreinemakers) 1399. — Destillation binärer Mischungen (Rayleigh) 1400.

Allgemeine Chemie.

Antiseptische Funktion d. H-Ions verdünnter Säuren (Bial) 3. — Physik. Konstanten, kritische Lösungstemperatur u. osmotischer Druck (Crismer) 3. — Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle (Holl-

mann) 3. — Bedeutung d. Änderung d. Atomvolume (Richards) 4. — Doppelsalze von Magnesinmsulfat und Zinkfulfat (Hollmann) 4. — Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung (Rothmund u. Wilsmore) 4. — Erweiterung d. Begriffs der kritischen Gröfsen (Batschinski) 5. — Gleichgewichte in Systemen dreier Komponenten (Meerburg) 5. — Messung kritischer Konstanten (Guye u. Mallet) 8. — Unters. v. Polymorphismus u. Isomerie (Bruni) 8. — Temperatur des Dichtigkeitsmaximus u. elektrische Leitfähigkeit v. Lsgg. v. $BaBr_2$ u. BaJ_2 u. $CaCl_2$, $CaBr_2$ und CaJ_2 (de Coppet u. Müller) 9. — Einfl. der Temperaturen auf die Benzollösung (Innes) 85. — Einwirkung fester Körper auf einander (Matuschek) 85. — Bildungsgeschwindigkeit einfacher Äther (Rosenfeld - Freiberg) 86. — Dampfdrucke und Siedepunkte von Flüssigkeitsgemischen (Young) 86. — Siedepunktskorrektion für normalen Druck (Young) 86. — Verbindungsgeschwindigkeiten von heterocyklischen Verbindungen u. Bromhydrinen (Menschutkin) 86. — Berechnung der Atomgewichte (Schmidt) 87. — Löslichkeit analoger Salze (Rabe) 87. — Messung v. Ionengeschwindigkeiten in wss. Lsgg. und Existenz komplexer Ionen (Steele) 87. — Theorie d. direkten Bestimmungsmethode von Ionenbeweglichkeiten (Abegg u. Gaus) 88. — Beziehungen zwischen krystallisiertem u. flüssigem Zustand (Tammann) 89. — Erniedrigung des Gefrierpunktes in wss. Lsgg. von Elektrolyten (Mac Gregor) 89. — Veränderungen einiger Dissociationsspektra durch Selbstinduktion (de Gramont) 89. — Zusammenhang zwischen latenter Verdampfungswärme und Dampfdichte (Kurbatoff) 89. — Theorie d. kritischen Erscheinungen u. der Verdampfung (Traube) 90. 494. — Ionenphänomene bei Triphenylmethanfarbstoffen (Fischer) 91. — Mehrwertiger Sauerstoff (Walden) 91. — Basische Eigenschaften des Kohlenstoffs (Walden) 93. — Leitvermögen von Elektrolyten aus einwertigen Ionen in wss. Lösung (Kohlrausch und v. Steinwehr) 178. — Abhängigkeit d. Viskosität d. flüssigen Körper v. d. Temperatur u. ihren chem. Konst. (Batschinski) 180. — Physik.-chem. Mechanismus der antiseptischen Wirkung verdünnter Säuren (Bial) 3. — — Oxydation von Chinin durch Chromsäure (Goldberg) 181. — Bestimmung v. Lösungswärme beim Sättigungspunkt (v. Stackelberg) 242. — Theorie der chem. Reaktionsgeschwindigkeit (Wegscheider) 242. — Verseifung v. Carbon- und Sulfonsäureestern (Wegscheider) 242. — Farbenänderungen v. Kobaltchlorid u. anderen Metallchloriden (Donnan u. Bassett jr.) 320. 682. — Gefrierpunktserniedrigung d. W. durch konz. Lsgg. v. Elektrolyten (Jones u. Getmann) 320. — Zustandsgleichung d. Fll. (Guye u. Friderich) 320. — Doppelsalze in Lsg. (Evans) 321. — Löslichkeit von Mannit, Pikrinsäure und Anthracen (Findlay 321. 887. — Ionengeschwindigkeit in einer salzhaltigen Flamme (Moreau) 414. — Mischungen mit Maximum u. Minimumdampfdruck (Kuenen u. Robson) 419. — Änderungen d. Oberflächenspannung v. fl. O, N, Ar u. Co mit der Temperatur (Baly und Donnan) 6. 420. — Physik. Reinheit der Fll. (Dwelshauvers-Dery) 494. — Dialysatorverss. mit Metallhydroxyden und -sulfiden (Herz) 495. 1292. — Hydratebildung in wss. Lsgg. (Schmatolla) 495. — Racemische Körper in Lsg. (Bruni u. Padoa) 496. — Analyse fester Phasen (Bancroft) 622. — Ist d. Wrkg. der Ionen eine Funktion ihrer elektrischen Ladung? (Loeb) 622. — Ableitung der Phasenregel (Trevor) 623. — Erweiterte Theorie der verdünnten Lsgg. (Jahn) 623. — Freiwillige Kernbildung und Kernbildung durch Schütteln v. Lsgg. (Barus) 623. — Fundamentalgleichungen d. multiplen Punktes (Saurel) 623. — Gleichgewicht in einphasigen Systemen (Saurel) 623. — Grenzen des Massengesetzes (Bancroft) 623. — Bildung v. gemischten Krystallen durch Sublimation (Bruni und Padoa) 625. — Gleichzeitige Destillation von zwei nicht mischbaren Substanzen (Charabot u. Rocherolles) 625. — Reaktionsschnelligkeit (Wilderman) 625. — Der Molekularzustand von Jodkalium in Phenol (Riesenfeld) 626. — Bernsteinsäure- u. Phtalsäureanhydrid in ihrem Verhalten gegenüber Wasser (Van de Stadt) 627. — Inversion von Zinksulfat (Barnes und Cooke) 627. — Lösungseigenschaften gemischter Fll. (Dawson) 682. — Oxoniumtheorie (Coehn) 682. — Ionenphänomene b. Farbstoffen (Green) 683. — Unterss. über die Zustandsgleichung der Fll. (Mallet und Friderich) 683. — Molekulare Anziehung (Mills) 684. — Inversion (Kullgren) 726. — Natur d. Radikale (Wedekind) 777. — Dissociation zweibasischer Säuren (Wegscheider) 887. — Kolloidale Lsgg. (Zsigmondy und Siedentopf) 875. — Molekulare Konzentration v. Eiweifs u. Salze enthaltenden Lsgg. (Fredericq) 875. — Temperaturkoeffizienten d. elekt. Leitfähigkeit wss. Lsgg. und solcher mit organischen Lösungsmitteln (Carrara u.

Levi) 923. — Schnelligkeit u. Struktur der Kondensationskerne (Barus) 924. — Chemische Dynamik d. Bromsubstitution (Bruner) 925. — Gefrierpunkt verdünnter Lsgg. v. Gemengen (Osaka) 925. — Kapillarität der Lsgg. (Mathieu) 977. — Oberflächenspannung u. Doppelschicht an d. Grenzfläche zweier Lösungsmittel (von Lerch) 978. — Synthetische Analyse in ternären Systemen (Browne) 1026. — Indifferente Punkte (Saurel) 1027. — Oberflächentensionen von Mischungen normaler Fll. (Hersen) 1027. — Best. von geringen Dampftensionen (Andrews) 1028. — Bildung fl. Tropfen (Guye u. Perrot) 1028. 1378. — Reaktionsgeschwindigkeit vor vollendetem Gleichgewicht (Wildermann) 1172. — Existenz freier Ionen in wss. Lsgg. von Elektrolyten (Olsen) 1239. — Löslichkeit einiger Kohlenstoffverbb. und die D. ihrer Lsgg. (Speyers) 1239. — Stereochemie der alicyklischen Verbb. (Aschan) 1291. — Differentialmethode zur Best. kleiner Gefrierpunktsdepressionen (Hausrath) 1292. — Erniedrigung d. E. von wss. H_2O_2-Lösungen (Jones u. Carroll) 1292. — Feste Lsgg. (Bruni) 1379. — Rk. zwischen arseniger Säure und Jod in saurer Lsg. (Roebuck) 1380. — Dissociationskonstante d. Wassers u. elektromotorische Kraft der Knallgaskette (Preuner) 1381. — Zahlenbeispiel zur neueren Theorie d. Lsgg. (Goebel) 1381. Äquivalente Beweglichkeit der Wasserstoffions (Noyes und Sammet) 1400. — Bildung fl. Tropfen u. das Gesetz von Tate (Leduc und Sacerdote) 1401. — Moderne Lösungstheorien (Traube) 1401. — Verlangsamte Verb. von Säuren in Basen (Meyer) 1401.

Rk. zwischen Kaliumpersulfat, Jodwasserstoff und phosphoriger Säure (Federlin) 925. — Beeinflussung d. Hydratationsgeschwindigkeit anorgan. Rkk. durch Katalysatoren (Rohland) 495. — Aktivierende Wirkungen von reduzierenden Substanzen u. kolloidalen Edelmetallen (Schaer) 726. — Ursache der katalytischen Wrkg. d. Wasserstoffionen der Säuren auf hydrolytische Rkk. (Rohland) 1029. — Molekulare Verminderung d. Krystallisationsgeschwindigkeit durch Zusatz von Fremdstoffen (v. Pickardt) 1380. — Katalyse und Katalysatoren (Bodenstein) 1402.

Vorlesungsversuche.

Vorlesungsverss. über katalytische Wrkgg. (Noyes u. Sammet) 181. — Unfälle beim chem. Arbeiten (Egli) 94. — Methode zum Aufbewahren v. CO_2 (Darling) 248. — Quecksilberwanne für Vorlesungszwecke (Jordis) 876. — Chlorentwickler u. Salzsäureelektrolysator f. Vorlesungszwecke (Rupp) 1293. — Technologische Vorlesungs- u. Praktikumsverss. (Binz) 1402.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Wesen des metallischen Zustandes (Erdmann) 1494. — Löslichkeit v. Doppelsulfaten d. Formel $M^{I}_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Locke) 321.

Krystallographie.

Krystallform v. Praseodymverbb. (Söderström) 9.

Metalloide.

Sauerstoff.

Elektromotorisches Verhalten des Ozons (Luther) 876. — Elektromotorische Kraft des Ozons (Brand) 978. — Ozonsäure (Baeyer u. Villiger) 1089. — Rkk. und Darstellungsmethoden d. Ozons (Arnold u. Mentzel) 1240. — Hydrotetroxyd u. Ozonsäure (Bach) 1293. — Katalyse d. Salze der Übersäuren (Pissarshewsky) 1293. — Zers. v. Wasserdampf durch d. elektrischen Funken (Chapman u. Lidbury) 1172.

Schwefel.

Überschwefelsäure (Armstrong u. Lowry) 182. — Darst. überschwefelsaurer Salze durch Elektrolyse ohne Diaphragma (Müller u. Friedberger) 9. — Einw. der Sulfite auf d. Nitroprussiate (Fages) 10.

979. — Schwefelfluoride u. -oxyfluoride (Moissan u. Lebeau) 10. — Verbrennen v. Schwefelwasserstoffgas (Jurisch) 94. — Elektr. Widerstand der Metallsulfide (Guinchant) 95. — Beziehungen zwischen Jod, Schwefel u. Schwefeljodiden (Mac Ivor) 322. — Brechungsvermögen von Lsgg. in Schwefelkohlenstoff (Forch) 323. — Sulfammonium (Moissan) 420. — Dithionsäure (Meyer) 1294. — Bildung d. Dithionsäure (Antony) 496. — Schwefelsäurekontaktprozeſs (Keppeler) 727. — Löslichkeit d. Schwefeldioxyds in wss. Salzlsgg. (Fox) 778. — Chemie d. Sulfide (Küster) 925. — Amorpher Schwefel (Smith u. Holmes) 1029. — Synthese d. wasserfreien Alkalihydrosulfite u. Erdalkalihydrosulfite (Moissan) 1354. — Mischkrystalle von Schwefel und Selen (Ringer) 979.

Selen.

Absorption, Dispersion und Oberflächenfarbe des Selens (Wood) 95. — Selen (Meyer) 496. — Fl. Hydrosol d. Selens (Gutbier) 877.

Tellur.

Hydrüre der Metalloide der 2. Reihe (de Forcrand u. Fonzes-Diacon) 10. — Physik. Eigenschaften v. Tellurwasserstoff (de Forcrand u. Fonzes-Diacon) 10. — Verbb. des Tellurs mit Wismut und quantitative Trennung beider Elemente (Gutbier) 420. — Salze der Tellursäure (Gutbier) 421. — Tellur (Gutbier) 877. — Kolloidales Tellur (Gutbier) 878. 879. — Tellursäure (Gutbier u. Flury) 879. — Verbb. d. Tellurs mit Jod (Gutbier und Flury) 880. — Neue quantitative Trennungsmethoden d. Tellurs v. Antimon (Gutbier) 1294. — Verbb. v. Schwefel und Tellur (Gutbier u. Flury) 1295. — Kolloidale Sulfide (Gutbier) 1296.

Chlor.

Löslichkeit von Chlorwasserstoff (Rebenstorff) 10. — Reinigung d. Salzsäure v. Arsen (Thorne u. Jeffers) 11. — Zers. d. Chlorate (Sodeau) 182. 685. — Darst. v. reinem Chlor (Mellor u. Russell) 323. 880. — Chlorierende Eigenschaften des Gemisches v. HCl u. O (Matignon) 324. — Vereinigung v. H u. Cl (Mellor) 324. 880. — Elektromotorisches Verh. der unterchlorigen S. u. Chlorsäure (Müller) 325. — Zus. des Chlorkalks (v. Tiesenholt) 326. — Beständigkeit der Hypochlorite u. Hypobromite (Graebe) 628. — Elektromotorisches Verhalten d. unterchlorigen S. u. Chlorsäure (Luther) 779. — Hydrate d. Überchlorsäure (van Wyk) 880. — Unterchlorige S. und ihre Salze bei d. Elektrolyse (Foerster u. Müller) 880. — Perchlor- u. Perjodsäure (Astruc u. Murco) 1173.

Brom.

Halogenosalze (Pfeiffer) 243. — Verh. v. Brom gg. Entladungen hochgespannter elektrischer Ströme (Kellner) 628.

Jod.

Atomgew. des Jods (Ladenburg) 246. — Darst. d. Perjodate (Rocques u. Gerngross) 727. — Farbe von jodhaltigen Verbb. (Smedley) 1241. — Jodpentafluorid (Moissan) 1241.

Fluor.

Verh. v. Chlor- u. Fluorwasserstoff gegen Sulfomonopersäure (Wedekind) 247. 558.

Stickstoff.

Darst. d. Stickstoffwasserstoffsäure (Tanatar) 11. — Einw. d Metallammoniumverbb. auf H_2S (Moissan) 11. — Elektrolyse von Ammoniumchlorid, das im verflüssigtem Ammoniak gel. ist (Moissan) 11. — Zers. v. Calciumammonium u. Lithiumammonium durch Ammoniumchlorid (Moissan) 11. — Katalyse d. Hydrazins (Tanatar) 183. — Elektrolytische Reduktion d. Salpetersäure bei Ggw. v. Salzsäure oder Schwefelsäure (Tafel) 328. — Hydrierung d. Oxyde d. Stickstoffs (Sabatier u. Senderens) 685. — Neues Oxyd d. Stickstoffs (Helbig) 686. — Hydroxylaminverbb. (Adams) 1030. — Zersetzung d. Ammoniumnitrits (Blanchard) 1030. — Wss. Ammoniaklsgg. (Frenzel) 1296. — Bildungsweise von Metallnitriden (Guntz) 1441. — Orthosalpetersäure $N(OH)_5$ u. d. durch Wasserabspaltung daraus entstehenden Verbb. (Erdmann) 1494.

Phosphor.

Phosphorsesquisulfid (Clayton) 183. — Phosphortetroxyd (West) 184. 686. — Acidität d. Pyrophosphorsäure (Giran) 330. — Gasförmiger Phosphorwasserstoff (Bodroux) 330. — Mischungen v. S u. P unterhalb 100° (Boulouch) 559. — Rk. d. phosphorigen Säure mit Quecksilberchlorid (Montemartini u. Egidi) 1296.

Arsen.

Atomgew. v. Arsen (Ebaugh) 331. — Einw. v. H_2O_2 auf Na_3AsO_4 (Petrenko) 95. — Einw. v. H_2S auf Arsensäure (Mc Cay) 559. — Arsenwasserstoff (Vanino) 838.

— Einw. v. siedender Salzsäure auf Arsensäure (Hehner) 979. — Gelbes Arsen (Erdmann u. v. Unruh) 1495. — Konstitution d. Arsensesquioxyds (Erdmann) 1495.

Antimon.

Darst. d. Antimonwasserstoffs (Stock u. Doht) 247. — Komplexe Verbb. d. Antimons u. anderer Metalle (Jordis) 331. — Antimonpentajodid (Mac Ivor) 1441.

Kohlenstoff.

Künstl. Diamanten (Hoyermann) 12. — Einw. v. H_2O_2 auf Carbonate (Kasanetzky) 96. — Ausdehnungskoeffizient d. Eises u. d. festen CO_2 (Dewar) 332. — Löslichkeit v. Kohlenoxyd in binären organischen Gemischen (Skirrow) 422. — Einw. d. Ggw. v. H auf d. Intensität d. Kohlenstoffspektrums (Herbert) 628. — Herst. künstlicher Diamanten aus Silikatschmelzen (v. Hasslinger) 1441.

Bor.

Borsäure-Frage (v. Lippmann) 12. — Borax in Legg. (Shelton) 333.

Silicium.

Rkk. d. Aluminiumhydrosilikate (Glinka) 96. — Eigenschaften des amorphen Si. (Moissan u. Smiles) 334. — Fl. Siliciumhydrid (Moissan und Smiles) 334. — Magnetismus d. Ferrosiliciums (Jouve) 422. — Elektrolytische u. chem. Verss. über Silicium (Gross) 686. — Gerinnungsgeschwindigkeit kolloidaler Kieselsäure (Flemming) 727. — Kieselsäure, Alkali- u. Erdalkalisilikate (Jordis u. Kanter) 881. — Neues Siliciumhydrür (Moissan u. Smiles) 882. — Verbb. d. Siliciums mit Kobalt (Lebeau) 1082. 1297.

Wasserstoff.

Krystallisiertes Hydroperoxyd (Staedel) 334.

Metalle.

Leitvermögen u. Atomwärme der Metalle (Streintz) 496. — Struktur d. Metalle u. binären Legierungen (Campbell) 496. 728. 927. — Einw. v. Natriumdioxyd auf Metalle (Dudley) 686. — Best. d. Dampfdichte v. Metalldämpfen (Jewett) 1441. — Elektrische Leitfähigkeit v. Metallen u. deren Dämpfen (Strutt) 1442. — Einw. eines Oxyds oder Metalloxydhydrats auf d. Legg. d. Salze anderer Metalle (Mailhe) 1443.

Kalium.

Spektra v. Kalium, Rubidium u. Cäsium (Ramage) 629. — Darst. u. Eigenschaften d. Kalium- u. Natriumhydrürs (Moissan) 1443.

Natrium.

Elektrolyse v. geschmolzenem Ätznatron u. Ätzkali (Le Blanc u. Brode) 926.

Thallium.

Einw. v. Br auf Thallochlorid (Thomas) 97. — Thalliumchlorobromide (Thomas) 97. — Thalliumsesquioxydalaune (Piccini u. Fortini) 497. — Thallichlorid (Meyer) 882. — Thallium (Renz) 980. — Thallisulfate u. Doppelsulfate (Marshall) 1089.

Cäsium.

Cäsiumverbb. (Chabrié) 12.

Lithium.

Lithiumsilicid (Moissan) 12. — Darst. v. metallischem Lithium (Tucker) 1354. — Lithiumspektrum (Hagenbach) 1496.

Calcium.

Photographie d. ultraroten Spektren der Erdalkalimetalle (Lehmann) 334. 728. — Bildg. v. Calciumcarbid (Rothmund) 13. — Hydrüre u. Nitride der alkalischen Erdmetalle (Gautier) 13. — Verbindungsgew. d. Calciums (Hinrichsen) 13. — Eigenschaften d. geschmolzenen Kalkes (Moissan) 14. — Neubest. d. Atomgew. v. Calcium (Richards) 249. — Calciumsilicid (Moissan u. Dilthey) 334. — Eigenschaften d. geschmolzenen Kalkes (Moissan) 423. — Löslichkeit v. Gips (Hulett u. Allen) 560. — Meigen'sche Rk. (Wyrouboff) 629. — Chlorkalk (Ditz) 687. — Bildung d. Chlorkalkes (Winteler) 688. — Gips (Van't Hoff) 728; (Rohland) 889. — Gewinnung metallischen Calciums (Borchers u. Stockem) 1090.

Barium.

Wasserhaltiges Bariumsilikat (Wahl) 97. — Einw. v. Kohlendioxyd auf d. Borate d. Bariums (Jones) 629. 980. — Barium-ammonium- u. Bariumamid (Mentrel) 1443.

Strontium.

Elektrolytische Abscheidung reinen Strontiums (Borchers u. Stockem) 1090.

Magnesium.

Verhalten d. Chlormagnesiums im Fluſs-

wasser (Pfeiffer) 889. — Legierung von Kadmium und Magnesium (Boudouard) 249. 927.

Aluminium.

Verbb. v. Aluminiumbromid mit Brom u. Schwefelkohlenstoff (Plotnikow) 14. — — Verb. v. H_2S mit wasserfreiem $AlCl_3$ (Baud) 249. — Einw. v. HCl auf Aluminium-, Chrom- u. Eisensesquioxydsulfate (Recoura) 561. — Über d. breiigen Zustand des Aluminiums nahe seinem Schmelzpunkte (Granger) 689. — Aluminiumchromat (Gröger) 1297. — Aluminiumchlorosulfat (Recoura) 1443. — Künstl. Darst. d. Rubins durch Schmelzen (Verneuil) 1496.

Cer und seltene Metalle.

Anhydrische Chloride des Samariums, Yttriums u. Ytterbiums (Matignon) 184. — Wirkung v. Wasserstoffsuperoxyd u. Natriumhypochlorit auf d. Oxyde von Thorium, Zirkonium u. Cerium (Pissarshewsky) 335. 729. — Metathoriumoxychlorid (Stevens) 336. — Seltene Erden der Yttriumgruppen (Dennis u. Dales) 336. — Cergehalt im didym- u. praseodymhaltigen Lanthan (Marc) 497. — Terbium (Marc) 498. — Einw. alkoh. Chlorwasserstoffsäure auf d. Ceriterden (Meyer u. Koss) 561. — Ceriumsilicid (Sterba) 562. — Atomgew. v. Lanthan (Jones) 689; (Brauner u. Pavlícek) 883. — Vork. d. Thorerde (Schilling) 883. — Prüfung v. Cerium oxalicum medicinale (Böhm) 980. — Kenntnis d. Ytterbiums (Cleve) 981. — Monazitbestandteile (Drossbach) 1242. — Jodometrie d. Cerdioxyds u. der Didymoxyde (Meyer u. Koss) 1443.

Chrom.

Chromsaure u. dichromsaure Salze (Autenrieth) 98. — Chromhydroxyd (Fischer u. Herz) 336. — Konst. d. Chromverbb. (Wyrouboff) 423. 562. — F. v. Chrom (Lewis) 499. — Chromhydrat (Antony u. Paoli) 690. — Verhalten d. Chroms gegen Chlorwasserstoffsäure (Döring) 729.

Eisen.

Eisenoxyd in alkoh. Lsg. (Minet) 1243. — Darst. v. reinem Eisen (Skrabal) 1298. — Einw. d. Magnetisierung auf d. elektrische Leitfähigkeit v. Eisen u. Nickel (Barlow) 1298.

Zink.

Darst. v. As-freiem Zink (Hehner) 99. — Bildungswärme des Zinkoxyds (de Forcrand) 249. — Hydratation d. Zinkoxyds (de Forcrand) 499. — Zinkperoxyd (de Forcrand) 499. — Zinkoxyd (de Forcrand) 883. — Zus. der Ferrocyanide d. Zinks (Miller u. Danziger) 1032. — Die in Leclanché-Zellen entstehenden Krystalle (Jaeger) 1298. — Mikrostruktur v. Zink (Lewis) 1444.

Mangan.

Rk. für Mangan, Nitrate, Chlorate, Bleisuperoxyde etc. (de Koninck) 14. — Einw. von H_2O_2 auf Permangansäure (Martin) 630. — Mangan-Ferrocyanide (Dickie) 1354.

Uran.

Vieratomige Uranverbb. (Orloff) 99. — Uranosulfat (Orloff) 100. — Atomgew. d. Urans (Richards u. Merigold) 250. — Farbrk. d. Uransalze (Aloy) 563.

Radium.

Atomgewicht d. Radiums (Curie) 558. — Radium und radioaktive Stoffe (Giesel) 1444.

Blei.

Verh. von Bleianoden in Phosphorsäure (Fischer) 250. — Elektrochemische Darst. d. Ammoniumplumbichlorids (Elbs) 690. Einfl. v. Zug auf d. Krystallstrucktur d. Pb (Humfrey) 779. — Verhalten d. Bleies als Anode in Natriumhydroxydlsgg. (Elbs u. Forssell) 1090. — Einw. v. destilliertem W. auf Blei (Clowes) 1173. — Bleisuboxyd (Mac Ivor) 1243. — Elektrischer Widerstand von PbS bei niederer Temperatur (van Aubel) 1445.

Quecksilber.

Dimerkurammoniumnitrit (Rây) 100. — Elektrische Herst. v. kolloidalem Quecksilber (Billitzer) 250. — Kolloidales Quecksilberoxyd (Paal) 251. — Rotes Quecksilberjodid (Taubert) 337. — Ammoniumamalgam (Moissan) 563. — Komplexbildung von Quecksilbersalzen (Abegg) 884. — Dissociation der Merkurihaloide (Morse) 1033. — Quecksilberoxybromid (Fischer u. v. Wartenberg) 1173.

Silber.

Kolloidales Silberoxyd (Paal) 252. — Kolloidales Silber (Paal) 254. — Elektrolyse d. Silbernitrats (Leduc) 500. — Konstitutionsbestimmung. an Silbersalzen (Ley) 927. — Demonstrationsversuch üb. kolloidales Silber (Küspert) 983.

Kupfer.

Cuproverbb. (Bodländer und Storbeck) 14 500. — Kupferwismutsulfochloride, -bromide u. -jodide (Ducatte) 15. — Cupriammoniumverbb. (Bouzat) 100. — Darst. v. Kupferchlorür zur Best. d. CO (Dubois) 100. — Kupferoxydammoniak (Bouzat) 184. — Gelbes Kupferoxydul (Gröger) 424. — Legierung von Cu u. Mn (Lewis) 424. — Fällung von Cuprichlorid- und bromid des H_2SO_4 (Viard) 563. 1446. — Kupferjodür (Spring) 501. — Cupriammoniumchlorite (Bouzat) 691. — Cuproammoniumsulfate (Bouzat) 1243. — Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse des Natriumkupfersulfats (Koppel) 1355. — Legierungen von Cu u. Mg (Boudouard) 1497.

Wismut.

Das radioaktive Wismut (Marckwald) 255. 1091.

Kadmium.

Kadmiumsuboxyde (Tanatar u. Levin) 564. Fällung der Chloride u. Bromide v. Cd, Hg u. Sn durch H_2SO_4 (Viard) 680. 1446. — Kadmium-, Zink- u. Wismutkobalticyanid (Fischer u. Cuntze) 983.

Zinn.

Konzentrierte Schwefelsäure als Lösungsmittel für Zinnlegierungen (Nissenson u. Crotogino) 1243.

Molybdän.

Fluormolybdate (Kasanetzky) 100.

Wolfram.

Ammoniumwolframate (Taylor) 565. — Vanadicophosphorwolframsaures Ammonium (Smith u. Exner) 425. — Hyperwolframsäure, Hyperuransäure u. Hypervanadinsäure (Pissarshewski) 565. — Kolloidale Wolframsäure (Pappadà) 927. Silicovanadinwolframate (Friedheim und Henderson) 1244. — Kaliumwolframbronze (v. Knorre u. Schäfer) 1299.

Vanadin.

Fluorvanadinsäureverbb. (Mélikoff u. Kasanetzky) 426. — Vanadiumsilicide (Moissan u. Holt) 501. 1092. — Vanadinverbb. d. Form VX_2 (Piccini und Marino) 884. — Reduktion d. Vanadinsäure durch Chlorwasserstoffsäure (Gooch u. Stookey) 1497.

Niob.

Neue Behandlung d. Niobits (Moissan) 16.

Tantal.

Darst. d. Tantals (Moissan) 16. 337.

Gold.

Jodometrie d. Goldes (Rupp) 100. — Kolloidales Gold (Paal) 255. — Das fl. Hydrosol d. Goldes (Gutbier) 502. — Einw. v. Salzen auf Goldchlorid (Oechsner de Coninck) 502. — Anorganische Kolloide (Gutbier) 1300. — Einw. v. Tellur und Selen auf Gold- u. Silbersalze (Hall und Lenher) 1355.

Platin.

Diffusion von Wasserdampf durch Platin (Winkelmann) 101. — Zus. v. brüchigem Platin (Hartley) 337. — Zerstäubung u. Rekrystallisation d. Platinmetalle (Holborn u. Henning) 840.

Iridium.

Iridium. Doppelnitrite (Leidié) 338. 691. 1174. — Iridium u. seine Verbb. (Miolati u. Gialdini) 1092.

Osmium.

Osmiumsalze (Vèzes u. Wintrebert 338.)

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Pyrogenetische Kontaktrkk. organ. Verbb. (Ipatjew) 16. — Natur der Radikale (Henrich) 185. 1355. — Vakuumdest. (Fischer u. Harries) 256. — Haupt- u. Nebenvalenzen u. Konst. d. Ammoniumverbb. (Werner) 426. — Konst. d. Oxoniumsalze (Werner) 427. — Negative Natur der ungesättigten Radikale (Vorländer) 502. — Sauerstoffwanderung in dem Molekül (Lutz) 567. — Flüchtig-

keit d. Kohlenstoffverbb. in Beziehung mit d. Molekulargewichten u. Molekularformeln (Henry) 1403.

Krystallographie.

Beziehungen zwischen Krystall u. Molekül (Zirngiebl) 101. — Krystallographische Eigenschaften v. Benzylidencampher etc. (Minguin) 101. — Krystallform d. citronensauren Natriums (Skritzky) 103. — Unterkühlung und Krystallisation von Schmelzflüssen polymorpher Stoffe (Schaum u. Schoenbeck) 339. — Konstanten d. Bromderivate d. Benzylidencamphers u. Benzylcamphers (Minguin) 430. — Kryst. Best. d. Methylcamphocarbonsäuremethylesters (Minguin) 430. — Chloral- u. Bromalbornylate (Minguin) 431. — Berylliumoxalate (Wyrouboff) 631. — Krystallform von Didymoxalat (Wyrouboff) 631. — Ammoniumhalogenverbb. (Slavík) 779. — Krystallformen der Chloroplatinate der aliphatischen Amine (Ries) 780. — Krystallform der Inosite (Wyrouboff) 1498. — Krystallographische Notizen (Dufet) 1498.

I. Aliphatische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe.

Einw. v. rauchender HNO_3 auf sekundäres Pentan (Poni) 16. — Synthese verschiedener Petrole (Sabatier und Senderens) 16. — Prodd. d. gemäſsigten Verbrennung v. Isopentan, n-Hexan u. Isobutylalkohol (v. Stepski) 1093. — Explosion eines Petroläthers u. organischer Prodd. (Braillion) 258.

Reduktion der Äthylenkohlenwasserstoffe durch die Kontaktmethode (Sabatier u. Senderens) 17. — Polymerie u. Desmotropie beim Trimethyläthylennitrosit (Schmidt) 431. — Polymerie beim Trimethyläthylnitrosat (Schmidt) 433. — Propylenmonochlorhydrine (Henry) 1093. — Desmotropie des Trimethyläthylennitrosits (Hantzsch) 1105. — Äthylenchlorid u. Äthylidenchlorid (Biltz) 1300. — Umsetzungen d. Bis-Trimethyläthylennitrosats (Schmidt u. Austin) 1403. — Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitrosochlorid (Schmidt) 1404. — Trimethyläthlennitrosit (Schmidt) 1405.

Saure Natur des Acetylens (Billitzer) 17. 503. — Rkk. d. Calciumcarbids u. des Acetylens (Sandmann) 18. — Fähigkeit d. Kohlenstoffs, Ionen zu bilden (Billitzer) 503. — Hydrierung der Acetylenkohlenwasserstoffe (Sabatier u. Senderens) 503. — Einw. v. Acetylen auf Quecksilberacetat (Burkard u. Travers) 885.

Alkohole.

Synthese einatomiger Alkohole (Guerbet) 886. — Einw. v. Alkoholen auf d. Ester (Henry) 928. — Bildung von Alkoholen bei d. Elektrolyse fettsaurer Salze (Hofer u. Moest) 1094.

Einw. v. Methylalkohol auf Natriummethylat (Guerbet) 339. — Darst. v. Jodoform mittels Acetylen (Le Comte) 1499.

Darst. v. absolutem Alkohol (Young) 103. — Eigenschaften d. Mischungen niederer Alkohole mit W. (Young u. Fortey) 103. — Eigenschaften d. Mischungen niederer Alkohole mit Benzol u. mit Benzol und W. (Young u. Fortey) 104. — Alkoholsynthese (Fritzsche) 339.

Einw. v. Äthylalkohol auf Bariumäthylat (Guerbet) 339.

Disecoctyltartrat und Disecoctyldibenzoyltartrat (Mc Crae) 887.

Einw. d. Propyl- u. Butylalkohols auf ihre Na-Derivv. (Guerbet) 340. — Einw. d. Alkohole auf d. Na-Derivv. anderer Alkohole (Guerbet) 567. — Synthese des Methyl-8-nonylol-9 (Guerbet) 1406. — Synthese des normalen Nonylalkohols (Guerbet) 1406.

Isomerisation ungesättigter Alkohole und gesättigter Glykole (Kondakow) 18. — Einw. v. Hydrazinhydrat auf das Aldol aus Isobutyr- u. Formaldehyd (König) 340. — Monoäther d. zweiwertigen Alkohole (Palomaa) 1245. — Berechnung d. Zahl d. Klassen mehrwertiger gesättigter Alkohole u. ihrer Oxydationsprodd. (Anschütz) 1406.

Bildg. v. 1,3-Decylglykol aus Isovaleraldehyd (Rosinger) 104.

Wrkgg. d. Lichtes (Archetti) 258.

Äther und Mineralsäureester.

Darst. d. niederen Chlormethylalkyläther (Wedekind) 1164*. 1301.

Nitrierung mittels Äthylnitrat (Wislicenus u. Endres) 18. — Prodd., welche beim gleichzeitigen Einleiten v. getrocknetem Schwefeldioxyd u. getrocknetem Ammoniak in absolute Alkohole entstehen (Goldberg u. Zimmermann) 930. — Verseifung d. Salpetersäureester (Vignon u. Bay) 1094.

Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen der Alkyle und Säuren.

Rhodanessigsäuren u. Thiooxyfettsäureanilide (Beckurts u. Frerichs) 931. — Einw. v. arylsulfinsauren u. arylthiosulfonsauren Salzen sowie Thiophenolaten auf Phtalylchlorid (Troeger u. Hornung) 1301.

Thionsäuren u. Dithionsäuren d. Fettsäurereihe (Jörgensen) 567.

Stickstoffverbindungen der Alkyle.

Reduktion primärer Dinitrokohlenwasserstoffe (Ponzio) 185.
Elektrokapillare Eigenschaften organ. Basen (Gouy) 186. — Verhalten v. Halogensilber zu organ. Aminbasen (Wuth) 433. — Einw. organ. Säureester auf tertiäre Basen (Willstätter und Kahn) 632. — Darst. d. Tetramethylammoniums (Palmaer) 984. — Einw. v. Chlorcyan auf Methylamin (Kaess u. Gruszkiewicz) 1356. — Neue v. d. Galaktose abgeleitete Base (Roux) 1356.

P-, As-, Sb- etc. Verbindungen der Alkyle und Metallorganische.

Oxyisopropylphosphinsäure (Marie) 504.
Organ. Quecksilberverbb. (Biilmann) 569. — Normalbrechweinstein u. seine Strukturformel (Hale) 1084. — Einw. v. Jodäthyl auf Kaliumstannit (Pfeiffer) 1246.

Aldehyde.

Bildung d. Aldehyde u. Ketone aus Glykolen u. Oxyden (Krassuski) 1095. — Isomerisation d. α-Oxyde (Krassuski) 1095.
Bildg. v. Aldehyden u. Ketonen aus α-chlorsubstituierten Alkoholen (Krassuski) 19. — Aldehyde d. Fettreihe aus Nitromethan (Bouveault u. Wahl) 21. — Stufenweise Synthese d. Aldehyde (Bouveault u. Wahl) 21. — Isolierung von Aldehyden u. Ketonen (Neuberg u. Neimann) 104. — Thiosemicarbazid als Reagens auf Aldehyde u. Ketone (Freund u. Schander) 572.
Rkk. mit Formaldehyd (Goldschmidt) 340. 1174. — Bildung v. Formaldehyd aus Methylalkohol unter d. Einfl. kolloidaler Metalllsgg. (Glaessner) 781. — Einw. v. Fettsäurechloriden u. -anhydriden auf polymerisierten Formaldehyd (Descudé) 933. — Bildungsweise v. Trithioformaldehyd (Vanino) 1174. — Einw. von Natriumdioxyd auf Paraform (Vanino) 1499.
Rk. zwischen Chloralhydrat und Alkali (Böttger u. Kötz) 258. — Metaldehyd (Burstyn) 1096.
Bildg. v. Isovaleraldehyd und Aceton aus Gelatine (Neuberg u. Blumenthal) 340.
Acetal d. Crotonaldehyds (Wohl u. Frank) 22.

Ketone.

Bildg. v. Acetoxim (Francesconi u. Milesi) 259. — Natriumamid als Kondensationsmittel (Freund u. Speyer) 434. — Amidoaceton (Gabriel u. Colman) 1407.
Nonylmethylketon, Heptylmethylketon u. zugehörige sekundäre Alkohole (Mannich) 260. — Das deutsche Rautenöl u. d. Umlagerung d. Methylnonylketoxims (Houben) 1357. — Rautenöl u. Rkk. d. Ketone desselben (Mannich) 1407.
Verh. v. Diketonen zu magnesiumorgan. Verbb. (Zelinsky) 260. — Diacetyl- und ein Polymerisationsprod. desselben (Diels u. Jost) 1246.
Farbige, organische Ferriverbb. (Hantzsch u. Desch) 782.
Einw. v. Phenylhydrazin auf 1,4-Diketone (Smith u. Mac Coy) 261.
Umwandlung v. Ketonen in α-Diketone (Ponzio u. Borelli) 261. — 1,5-Diketone (Rabe u. Elze) 784.
Oxim des Diacetonalkohols und über ein Oxyhexylamin (Kohn u. Lindauer) 1096.

Säuren.

Synthesen v. Carbonsäuren (Houben u. Kesselkaul) 434. — Einw. organ. Säuren auf metallisches Antimon (Moritz und Schneider) 435. — Ammoniakreaktion (Hantzsch u. Dollfus) 698. — Verhalten einiger Säurechloride (Wedekind) 786. — Einw. organischer Säuren auf Antimonoxyde (Jordis) 984.
Formamidinderivv. (Dains) 436. — Neues organ. Gas in d. atmosphärischen Luft (Henriet) 504.
Reaktionsfähigkeit der Alkyloxysäuren (v. Walther) 23. — Zers. v. Monochlorsulfoessigsäure (Porcher) 23. — Verb. d. Essigsäure mit Salpetersäure (Pictet u. Genequand) 439. 984. — Zersetzung v. normalem Kupferacetat (Angel u. Harcourt) 1407.
Dampfdrucke u. spez. Volume v. Isopropylisobutyrat (Young u. Fortey) 105.
Isovaleriansäuretoluidid u. -bromtoluidid (Maffezzoli) 504. — Löslichkeit d. Salze optischaktiver einbasischer Säuren (Pomeranz) 1097.
Säuren d. Fettes d. kalifornischen Baybaumes (Stillman u. O'Neill) 1302.
Bildg. kolloidaler Hohlkörper aus Heptylaminseifen u. W. (Krafft) 632; (Krafft u. Funcke) 688.
Ungesättigte Säuren d. Sorbinsäurereihe (Doebner) 186. 439. — Synthese d. Sorbinsäure u. ihrer Homologen (Jaworsky u. Reformatzky) 1408.
Konst. d. Tarirsäure (Arnaud) 105. — Reduktion d. Vinylakrylsäure (Thiele u. Jehl) 440.
Einfl. gewisser saurer Oxyde auf d. spez. Drehung v. Milchsäure (Henderson u. Prentice) 106. — Quecksilberlaktate (Guerbet) 341. 698.
Einw. v. Phenylisocyanat auf Oxysäure-

ester (Lambling) 34. 342. 984. — Spaltung von β-Oxybuttersäure in optischaktive Komponenten (Mac Kenzie) 1409.
Vinylglykolsäure (Van der Sleen) 505.
Alkalische Kobaltioxalate (Copaux) 23. — Nioboxalsäure (Russ) 23. — Einw. v. Monochloracetessigester auf Diazochloride (Favrel) 187. — Geschwindigkeit d. elektrolytischen Zers. v. Oxalsäure bei Ggw. v. Schwefelsäure (Akerberg) 262. — Rk. zwischen Brom und Oxalsäure (Richards u. Stull) 935. — Einw. von Tetrazochloriden auf Oxalessigsäureäthylester (Rabischong) 1174. — Platooxalonitrite (Vèzes) 1174. — Aromatische Ester d. Kohlensäure u. Oxalsäure (Bischoff u. von Hedenström) 1302. — Oxalsäurearylester (Bischoff u. von Hedenström) 1303. — Umsetzungen d. Diphenyloxalats (Bischoff u. von Hedenström) 1303. — Oxalester zweiwertiger Phenole, sowie Malonsäurediphenylester u. -dibenzylester (Bischoff u. von Hedenström) 1304.
Halogensubstituierte Malonsäuren u. deren Derivv. (Conrad u. Reinbach) 24. — Einw. v. Natriummalonester auf d. Dibromide $C_nH_{2n}Br_2$ (Ipatiew) 106. — Einw. v. Ammoniak auf halogensubstituierte Malonsäuren (Lutz) 572. — Elektrosynthese v. Nitroderivv. (Ulpiani u. Gasparini) 1499.
Zersetzungsgeschwindigkeit d. Brombernsteinsäure in wss. Lsg. (Müller) 786.
Neue Dimethylglutarsäure (Blaise) 25. — Symm. Diäthylglutarsäure aus d. entsprechenden Oxysäuren (Reformatsky) 107.
Synthese d. α-Methylglutarsäure (Franke u. Kohn) 1097.
Optische Doppelisomerie (Hartwall) 1357.
Abnormaler Verlauf d. Michael'schen Kondensation (Svoboda) 1409.
Kondensation v. Tetrachlorkohlenstoff mit Malonsäureester u. Cyanessigester (Dimroth) 1034.
α-Oxyglutarsäure (Paolini) 187. — Isomere Laktonsäuren aus Trimethyloxypentandisäuren (Balbiano) 573.
Substitution v. Chlor durch Wasserstoff in Trichlormethylparakonsäure (Myers) 342. — Synthese d. Trimethylparakonsäure (Noyes u. Patterson) 1035.
Synthese der Weinsäure (Zinno) 343. — Einw. v. Lösungsmitteln auf d. Drehungsvermögen (Patterson) 188. 693. — Anäropolarimetrie (ter Braake) 573. — Einw. v. W. auf Mononatriumweinsäureester (ter Braake) 574. — Organische Salze v. Ni u. Co in wss. Lsg. (Tower) 1358.
Citronensäuredimethylester (Schroeter u. Schmitz) 188.
Einw. v. Aminbasen auf Dicarboxylglutarsäureester (ω_2-ω_2'-Propantetracarbonsäureester) u. v. Chloressigsäureester auf Dicarboxylglutakonsäureester (ω_2-ω_2'-Propentetracarbonsäureester) (Guthzeit u. Jahn) 507. — Einw. halogensubstituierter Fettsäureester auf d. Natriumverbb. einiger Malonsäureesterderivv. (Guthzeit u. Engelmann) 782. — Einw. v. Chlorfumarsäureäthylester auf monoalkylierte Malonester (Ruhemann) 888.
Einw. v. HCl auf Brenztraubensäure (de Jong) 508.
Rhamnon- u. Isosaccharinsäure (Ruff) 510.
Brenzschleimsäure u. Isobrenzschleimsäure (Chavanne) 263. — Acylderivv. d. Isobrenzschleimsäure (Chavanne) 343.
Derivv. d. Butyrylbrenztraubensäure (Lapworth u. Hann) 189. — Elektrolyse d. Brenztraubensäure (Rockwell) 787. — Einw. v. Organomagnesiumverbb. auf Ketonsäureester (Grignard) 1359.
Einw. v. p-Toluolsulfonchlorid auf Natriumacetessigester (v. Findeisen) 344. — Entstehung d. Acetessigesters (Friessner) 344. — Darst. v. α-substituierter β-Ketonsäureester (Locquin) 511. — Einw. v. salpetriger Säure auf α-substituierte β-Ketonsäureester (Bouveault u. Locquin) 574. 698. — Diazotierung d. Hydrazins (Betti) 1304. — C-acylierte Derivv. d. Acetessigester (Bouveault u. Bongert) 1410. — Einw. v. Fettsäurechloriden auf d. Natriumderivv. d. Acetessigester (Bouveault u. Bongert) 1410. — O-acylierte Derivv. d. Acetessigester u. ihre Spaltungen (Bouveault u. Bongert) 1411.
Einw. v. Monohalogenestern u. Monohalogenketonen auf Natriumaceton (March) 345.
Nitrobrenzschleimsäure u. Dinitrofurfuran (Marquis) 1097. — Derivv. d. Pyruvylpyruvinsäureesters (Simon) 1359.
Kondensationsprodd. d. Tetronsäure (Wolff) 734.
Verbb. d. Mesoxalsäure u. Glyoxylsäure mit Guanidin (Kaess u. Gruszkiewicz) 1411.
Zers. v. Oxalessigsäurehydrazon (Jones u. Richardson) 189. 694. — Dissociationskonstanten d. Oxalessigsäure u. ihres Hydrazons (Jones u. Richardson) 190. 694.
Ein neuer Diacetylbernsteinsäureester (Friessner) 345.
Verwandlung v. d-Glucuronsäure in l-Xylose (Salkowski u. Neuberg) 1098.

N-haltige Derivate der Säuren. Amide, Imide, Nitrile, Amidosäuren, Hydrazide etc.

Saure u. basische Amide in fl. Ammoniak (Franklin u. Stafford) 787.

Hydroxamsäuren (Angeli, Angelico und Scurti) 691.
Aminosäuren der Reihe $C_nH_{2n+1}NO_2$ (Kutscher) 190. — Neues Glykokollanhydrid (Balbiano) 191. — Überführung d. Glyoxylsäure in Glykokoll durch Einw. v. Ammoniak (Erlenmeyer jr. u. Kunlin) 440. — Elektrische Leitfähigkeit der Oximidocyanessigester (Müller) 1412. — Na-Salze d. Isonitrosoderivv., Diagnose d. Pseudosäuren (Müller) 1413. — Optische Eigenschaften d. Oximidocyanessigester (Müller) 1413.
Einige aus Pflanzen dargestellte Aminosäuren (Schulze u. Winterstein) 268.
Betainchloraurat (Willstätter) 633.
Vork. u. Eigenschaften d. Cholins (Struve) 1304.
Polymerisationsprodd. v. Diazoessigsäuren (Silberrad) 107.
Synthese d. Serins (Erlenmeyer jr.) 1413.
Synthese d. Leucins (Vila u. Vallée) 847. — Oxydation d. Lysins (Zickgraf) 1305. — Synthese d. α-ε-Diaminocapronsäure (Fischer u. Weigert) 1414. — Synthese d. Serins, d. l-Glucosaminsäure u. anderer Oxyaminosäuren (Fischer u. Leuchs) 1414.
Rkk. d. Amidoxime (Schiff) 889.
Konstitution d. Eiweißcystins (Friedmann) 840. 1360. — Cysteïn I. (Neuberg) 1175.
Einfl. der Methylgruppe auf Ringbildung (Gilbody u. Sprankling) 108.
Neue Oxyaminosäure (Neuberg u. Wolff) 841.

Kohlehydrate.

Verseifungsgeschwindigkeit v. Manose- u. Bioseacetaten (Kremann) 512. — Isolierung v. Ketosen (Neuberg) 575. — Synthese d. Kohlehydrate (Walther) 722. — Darst. d. Osone aus den Osazonen der Zucker (Fischer u. Armstrong) 1175. — Synthese einiger neuen Disaccharide (Fischer u. Armstrong) 1176. — Unterss. in d. Glucosidgruppe (Armstrong) 1176. — Isomere Acetohalogenderivv. d. Zucker u. Synthese der Glucoside (Fischer u. Armstrong) 1177. — Synthetische Einw. d. Enzyme (Armstrong) 1177. — Synthese v. organ. Säuren, Kohlehydraten u. eiweißartigen Stoffen (Walther) 1247.
Bedeutung der β-Naphtylhydrazone der Zuckerarten für deren Erkennung und Trennung (Hilger u. Rothenfusser) 109.
Einw. v. H_2O_2 auf Kohlehydrate (Morrell u. Crofts) 109. — Einw. v. Selenylchlorid auf Erythrit (Chabrié u. Jacob) 347.
Manneotetrose u. Manninotriose (Tanret) 347. 1177.
Alkylierung v. Zuckern (Purdie u. Irvine) 1248.
Verhalten d. α-Glucoheptose im tierischen Organismus (Wohlgemuth) 634.
r- u. i-Galaktose (Neuberg u. Wohlgemuth) 1098. — Isomerie bei d. β-Naphtylhydrazonen d. Zucker (van Ekenstein u. Lobry de Bruyn) 1099. — Meta- u. Parasaccharin (Kiliani u. Naegell) 1305.
Optische Drehung v. Rohrzuckerlsgg. in Aminen (Wilcox) 1035. — Unlösliche anorgan. Körper in kolloidaler Lsg. (de Bruyn) 1100.
Abkömmlinge des Milchzuckers (Ditmar) 109. — Methylglucoside u. andere Derivate d. Milchzuckers (Ditmar) 1416.
Gleichgewicht zwischen Maltose u. Dextrose (Pomeranz) 1100.
Gentiobiose (Bourquelet u. Hérissey) 694. 1499. — Einw. löslicher Fermente u. v. Oberhefe auf Gentiobiose. Konstitution d. Gentianose (Bourquelot u. Hérissey) 889. 1416.
Oxydationsprodd. d. Rhoderose (Votocék) 1361.
Anfangswirkg. v. Jod bei d. Hydrolyse v. Stärke u. Dextrinen (Hale) 26. — Einw. v. Jod u. anderen Oxydationsmitteln bei d. Hydrolyse v. Stärke u. Zucker (Hale) 26. — Einw. d. Diastase v. ungekeimter Gerste auf Stärke (Baker) 191. 694. — Konstitution d. Stärke (Syniewski) 984. 1248. — Einw. v. Formaldehyd auf Stärke u. Jodverb. d. Amylodextrins (Syniewski) 986. 1248. — Jodstärke (Andrews und Goettsch) 1035.
Verh. des Arabans zu Fehling'scher Lsg. (Salkowski) 264.
Einw. v. Benzol auf Cellulose (Nastjukow) 576.

Derivate der Kohlensäure.

Grenzen d. Bildg. cyklischer Dithiokohlensäureester (Busch u. Lingenbrink) 26.
Cuproxanthogenat (Billmann) 264. — Einw. v. CS_2 auf mehrwertige Aminoalkohole (Maquenne u. Roux) 348. — Konstanten d. Schwefelkohlenstoffs (v. Unruh) 1499.
Imidoxanthide (Tschugaeff) 440. — Xanthogenamide der Terpenreihe (Tschugaeff) 441.
Zers. d. Harnstoffs (Fawsitt) 985.
Laktylharnstoff (Andreasch) 1416.
Thiosulfocarbaminsäureester aus primären Aminen (Delépine) 28. 695. — Einw. v. Halogenalkylen auf Sulfocarbonsäureverbb. sekundärer Amine (Delépine) 349. — Gemischte Imidodithiokohlensäureester (Delépine) 349. — Thiosulfocarbaminsäureester sekundärer, aromatischer Amine u. aromatische Imidodithiocarbonsäureester (Delépine) 694.
Prodd. d. Einw. von Hydrazin auf Thioharnstoffe (Busch und Ulmer) 28. — Aminoguanidine (Busch u. Ulmer) 30. Dissociation d. Verbb. v. Jod u. Thio-

harnstoff (Marshall) 1100. — Dithiourethane (v. Braun) 1361.
Strukturisomerie bei Salzen (Hantzsch) 686. — Strukturisomere Quecksilbercyanurate (Hantzsch) 696.
Bleithiocyanat (Hall) 849. — Rhodanverbb. d. Kadmiums (Grossmann) 576. — Untersuchungen über Thiocyanate u. Isothiocyanate. IV. (Wheeler u. Johnson) 577. — Unterss. über Thiocyanate u. Isothiocyanate. V. (Wheeler u. Jamieson) 788. — Einw. v. Quecksilkerbromid auf Alkalirhodanide (Grossmann) 1036. — Doppel- u. Tripelthiocyanate (Wells) 1306.

Harnsäure und Derivate.

Konstitution d. Alkylderivv. des Methyluracils u. d. δ-Methylharnsäure (Behrend u. Thurm) 889. — Oxydation d. Methyluracils (Behrend u. Grünewald) 890.
Verwandlung d. Isoharnsäure in Harnsäure u. Thioxanthin (Fischer u. Tüllner) 578.
Diazoisonitrosomethyluracil und 4-Aminopyrazol (Wollers) 1101.
Abbau d. Theophyllins (Krüger u. Schmid) 841.
Umlagerung v. Laktimäthern in Laktame (Wislicenus u. Körber) 110.

II. Carbocyklische Verbindungen.

Synthetische Darst. v. Kohlenstoffringen (Perkin jr.) 191. — Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbb. (Flürscheim) 1308.

Tri-, Tetra-, Penta-, Hepta- und Oktomethylen.

Sulfon d. Dicyklopentadiëns (Boes) 32. — Umwandlung d. Trimethylens in Propylen (Tanatar) 1036.
Trimethylencarbinol (Dalle) 513.
Synthese d. α-Truxillsäure (Riiber) 444. — Triäthyltrimethylentriamin (Einhorn u. Prettner) 1036. — 1,2-Diketopentamethylen (Cyklopenten-2-on-1-ol-2) und Derivv. (Dieckmann) 1248. — Synthese alkylierter Pentamethylendiamine und alkylierter Piperidine aus β-Glykolen (Franke u. Kohn) 1446.

Einkernige aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Kohlenwasserstoffe.

Erkennung aromatischer Kohlenwasserstoffe (Lippmann u. Pollak) 787.
Einfl. v. Alkylgruppen auf d. Reaktionsfähigkeit halogenierter Benzole (Klages u. Storp) 850. — Stereochemische Benzolformel (Marsh) 350. 696. — Einw. von Chlorschwefel auf Benzol (Lippmann u. Pollak) 787. — Ringsystem d. Benzols (Kauffmann) 1446.
Chlorierung v. Dichlortoluolen. Konstitution d. Trichlortoluole (Cohen u. Dakin) 1178. — Konstitution d. Nitro- u. Dinitroderivv. d. Dichlortoluole (Cohen u. Dakin) 1180.
Dibenzoylmesitylenderivv. (Mills u. Easterfield) 352. 1181.

N-haltige Derivate der KW-stoffe: Nitro-, Nitroso-, Amido-, Azo- und Hydrazinverbindungen.

Stereoisomerien d. Stickstoffs (Wedekind) 32.
Dibromnitro- u. Dibromdinitrotoluol (Davis) 82. 445. — Reduktion aromatischer Nitrokörper mit Zinn u. Salzsäure (Pinnow) 353. — Einw. v. Cl u. Br auf Nitroaminobenzole (Orton) 354. 698. — Elimination einer Nitrogruppe bei d. Diazotierung (Meldola u. Eyre) 354. 696. — Derivate des Dichlordinitrobenzols (Blanksma u. Meerum Terwogt) 513. — Reduktion v. Nitroderivv. (Sabatier u. Senderens) 686. — Nitroäthylbenzole u. daraus hergestellte Tetrazofarbstoffe (Schultz u. Flachsländer) 935. — Elektrochemische Reduktion d. m-Nitrophenols in alkal. u. saurer Lsg. (Klappert) 1182. — Elektrochemische Reduktion d. o- u. p-Nitrobenzolsulfonsäure in alkal. Lsg. (Elbs u. Wohlfahrt) 1182. — Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen (Elbs u. Brand) 1182.
Konstitution d. primären Dinitrokohlenwasserstoffe (Scholl) 937.
Paranitrosodimethylanilin u. Äthylendibromid (Torrey) 790. — Bisnitrosylbenzyl u. d. bei seiner Bildung entstehenden Nebenprodd. (Behrens) 1102. — Zusammenhang d. Bisnitrosylverbb. mit d. Nitrosokörpern (Piloty) 1182. — Konstitution d. Pseudonitrole u. über einige Bromnitrosokohlenwasserstoffe (Piloty u. Stock) 1183. — Halogennitrosoverbb. d. Diketocyklohexamethylens u. eine sekundäre Nitrosoverb. (Piloty u. Steinbock) 1184. — Nitrosophenolfarbstoffe (Decker u. Salonina) 1187. — Benzocyanaldoxim u. Abkömmlinge (Zimmermann) 1500.
Darst. hochsubstituierter Nitrobenzole (Orton) 110. — Isomerie v. asymmetrischem Stickstoff (Wedekind) 194. — Überführung v. Bromamiden in Amine (Hantzsch) 1382.
Einw. v. Arylaminen auf m-Benzoldisulfonchlorid und 1,2,4-Toluoldisulfochlorid (Troeger u. Meine) 111. — Benzylaminsalze (Dhommée) 194. 580. — Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Anilin (Gilpin) 355. — Umlagerung v. Diacetanilid in

Acet-p-aminoacetophenon (Chattaway) 355. — 2,6-Dibrom-p-phenylendiimin (Jackson u. Calhane) 445. — Bromierung und Nitrierung einiger Derivate der Methyl und Äthylanilins (Blanksma) 513. — Einw. v. NH_3 auf Benzylchlorid (Dhommée) 580. — Verbb. d. Natriumtetrazoditolylsulfits mit Aminen u. Phenolen (Seyewetz u. Biot) 580. — Latente Verdampfungswärme d. Anilins, d. o-Toluidins u. einiger ihrer Derivv. (Louguinine) 892. — Einfl. d. Lösungsmittels auf d. Orientierung d. Isomeren bei d. Nitrierung aromatischer Stoffe (Schwalbe) 1251. — Oxydationsprodd. d. Anilins durch d. Sauerstoff d. Luft (Istrati) 1447. — m-Tolidin (Schultz u. Rohde) 1447. — Einw. v. Salzsäure auf Tolylhydroxylamin (Bamberger) 1448. — Chlormetatoluidine und Chlormetaminobenzoësäuren (Bamberger u. de Werra) 1449. — Einw. v. Bernsteinsäure auf p-Anisidin (Fici) 1449.

Einfl. d. Substitution auf d. Rk. d. aromatischen Metadiamine (Morgan) 111.

Stickstoffbromide, welche die Propionylgruppe enthalten (Chattaway) 111. — Stickstoffchloride, welche d. Propionylgruppe enthalten (Chattaway) 111. — Darst. v. Acylaminen (Dunlap) 791. — Umlagerung v. Thiocyanacetaniliden in Pseudothiohydanthoine (Wheeler und Johnson) 792. — Einw. v. Königswasser auf Anilide u. homologe Derivv. (Verda) 893. — Bildung v. Acylaminen (Cornelison) 1382.

Übergänge v. Arylhydroxylaminen zu Diarylharnstoffen (Bamberger u. Destraz) 32. — Phenylazoacetaldoxim und Voswinckel's Triazonderivv. (Bamberger) 33. — p-Oxyazobenzol (Bamberger) 34.

Aromatische Guanidine (Alway u. Vail) 795.

Kuppelung d. Toluidine mit Diazoverbb. (Mehner) 35. — Neue Umsetzung der Diazoverbb. (Biehringer u. Busch) 111. 445. — Umlagerung v. Diazoamino- in Aminoazoverbb. (Chattaway) 856. — Bildung d. Diazoaminoverbb. und gewisse Azofarbstoffe (Niewentowski) 937. — Isomerie zwischen Antidiazohydraten und primären Nitrosaminen (Hantzsch u. Pohl) 1102. — Einfl. d. Substitution auf d. Bildung v. Diazoaminen u. Aminoazoverbb. (Morgan) 1188. — Zers. v. Diazoverbb. d. Benzolreihe (Cain u. Nicoll) 1449.

Azoxybenzylidenbasen (Alway) 445.

Fettaromatische Aminoazokörper (Prager) 40. — p,p-Dinitrohydrazobenzol (Freundler u. Béranger) 41. — Benzolazobenzaldehyd (Freundler) 194. — Azoverbb. d. Acetylacetons (Bülow und Schlotterbeck) 357. — Dibenzoylhydrazobenzol (Freundler) 357. — Einw. v. Diazosalzen auf Desmotroposantonin u. Desmotroposantonsäure (Wedekind u. Schmidt) 446. — Einw. von Substituenten auf Benzolazo-β-naphtol (Hewitt und Auld) 893. — α-Cyanobenzylaniline u. n-Cyanazomethine (Sachs u. Goldmann) 1190. — Dynamische Unterss. über d. Bildung d. Azofarbstoffe (Goldschmidt u. Keller) 1503.

Derivv. d. Phenyltriazans (Wohl u. Schiff) 42. — Umwandlung v. Hydrazonen in Oxime (Fulda) 1450. — Phenylhydrazide organischer SS. (Bülow) 1451.

Nitrosierte Acylphenylhydrazine (Voswinckel) 112. — Azoaldoxime u. Hydrazidine (Voswinckel) 1251. — Einw. v. Phenylhydrazin auf d. Sauerstoffverbb. d. Selens u. Tellurs (Gutbier) 1309.

Jodoniumverbb. vom Typus IR'R''R''' (Peters) 1196.

As-, Sb- etc. Verbindungen und Phenylmetallverbindungen.

Aromatische Arsenverbb. (Michaelis) 42. — Merkurierung aromatischer Verbb. (Dimroth) 112. 1037; (Pesci) 987. 1454. — Thiokresolderivv. (Rabaut) 447. — Molekularformel von Phosphorylchlorid und dessen Derivv. (Caven) 1197.

Sulfosäuren, Sulfone, Sulfine.

1,3,4-Xylidin-5-sulfonsäure (Junghahn) 1451.

Salze d. m-Benzoldithiosulfonsäure (Troeger u. Meine) 264. — Nitrierung v. Toluolsulfochloridderivv. (Reverdin u. Crépieux) 580.

Disulfone XI (Posner) 515. — Arylsulfonierte Alkohole u. Säuren (Troeger u. Budde) 795.

Phenole und Phenoläther.

Phenolfärbung (Boes) 50. — Tribromphenolbromid (Lewis) 358. 699. — Tetranitrophenol, Pentanitrophenol u. Pentanitrophenylnitramin (Blanksma) 518. — Chlor u. Bromtrinitrophenol (Tijmstra) 519. — Dijodphenol (Brenans) 580. 1198. — Zustandsdiagramm d. Phenols (Tammann) 988. — Methylester der wahren Nitrosophenole u. o-Nitrosophenol (Baeyer u. Knorr) 1106. — Einw. v. Benzaldehyd auf Anisol (Feuerstein u. Lipp) 1252.

Einw. v. Brom auf p-Äthylphenol (Zincke, Siebert u. Reinbach) 265. — Benzoxylenole (Bartolotti u. Linari) 580. — Derivv. der Phenolketone (Bartolotti u. Linari) 1382.

Reduktion d. 2,6-Dinitrothymoläthyläthers (Gaebel) 988. — Aristole (Cousin) 1504.
Einw. v. Jod auf Brenzkatechin (Ortoleva) 269.
4-Isopropyldihydroresorcin (Crossley) 115. — Halogenderivv. des Dimethylhydroresorcins (Vorländer u. Kohlmann) 270.
Kondensation v. Butyljodid mit Resorcin (Gurewitsch) 1198. — Einw. von $FeCl_3$ bei der Synthese organ. Verbb. (Gurewitsch) 1199.
Autoxydation d. Pyrogallols (Harries) 1040. — Die isomeren Pyrogalloläther (Herzig u. Pollak) 1106.
Absorptionsspektra v. Phloroglucin (Hartley, Dobbie und Lauder) 358. 699. — Alkyläther d. Phloroglucine (Herzig u. Eisenstein) 738. — Halogenderivv. der Phloroglucine (Herzig u. Kaserer) 738; (Kaserer) 739.

Chinone.

Dibromxylochinhydron (Teichner) 271.

Alkohole.

Photographischer Entwickler u. Methode zur Darst. aromatischer Oxyalkohole (Eichengrün) 894.
Synthese aromatischer Oxyalkohole (Manasse) 1454.

Aldehyde.

Addition von Phenylhydrazin-p-sulfosäure an Aldehyde (Biltz, Maué und Sieden) 195. — Kondensation v. Aldehyden mit Cyanessigestern (Guareschi) 699. — Einw. von Hydramiden auf Cyanessigester (Beccari) 740. — Reduktion von Carbonsäurederivv. zu Aldehyden, bezw. Aldehydderivv. und zu Aminen (Henle) 1107.
Oxim des Orthoazidobenzaldehyds (Bamberger u. Demuth) 50. — Dinitrobenzaldehyd II (Sachs und Kempf) 636. — p-Azoxybenzaldehyd (Alway) 700. — o-p-Dinitrobenzaldehyd (Friedländer u. Cohn) 741. — Kondensation v. Dimethylaminobenzaldehyd mit β-Naphtol (Hewitt, Turner u. Bradley) 894. — p-Dimethylamidobenzaldehyd (Sachs u. Lewin) 1383. — Oxydation von Aldehydphenylhydrazonen zu α-Diketonosazonen (Biltz u. Sieden) 1504.
Dialdehyde, welche durch Einw. v. Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde entstehen (Rogow) 115.

Ketone.

Darst. gemischter Ketone (Ludlam) 196. 702. — Doppelverbb. aromatischer Ketone mit Orthophosphorsäure (Klages) 447. — Elektrochemische Reduktion v. Ketonen (Elbs u. Brand) 1199.
Einw. v. Hydroxylamin auf Methylphenylketon (Collet) 116.
Schrittweise Synthese d. Benzolrings (Delacre) 197.
Isomere Additionsprodd. v. Methyl-, Äthyl- und Propylbenzylketon mit Benzylidenanilin (Francis u. Ludlam) 198. 702.
Kondensation v. Phenoxyaceton mit Benzaldehyd (Stoermer u. Wehln) 1310. — Einw. v. Phenoxyacetylchlorid auf Benzol u. Benzolderivv. (Stoermer u. Atenstädt) 1312.
Die aus Phenylacetylacetophenon u. dreiwertigen Phenolen, bezw. Orcin entstehenden 1,4-Benzopyranolderivv. (Bülow u. Grotowsky) 117.
Triketone II. Methylphenyltriketon (Phenyltriketobutan) (Sachs u. Röhmer) 1108.

Säuren.

Dinitrochlorbenzoësäure und Nitrochlorbenzoësäure (Purgotti u. Contardi 581. — Synthese d. Benzoësäure und der α-Toluylsäure als Vorlesungsversuche (Zelinsky) 581. — Chlordinitrobenzoësäurederivate (Purgotti u. Contardi) 582. — Organoquecksilberverbb. der Benzoësäure (Pesci) 1454.
Formylphenylessigsäuremethylester (Cohen u. Briggs) 358.
Affinitätsgröfse d. halogenierten Oxybenzoësäuren (Coppadoro) 638. — Einw. v. Phosgen u. Pyridin auf Alkoholsäuren (Einhorn u. Mettler) 1454. — Dikresotide (Einhorn u. Mettler) 1455. — Einw. v. Phosgen u. Pyridin auf Säureamide (Einhorn u. Mettler) 1456. — Carbonylsalicylamid (Einhorn u. Schmidlin) 1457.
Säuren d. Bignonia Catalpa (Piutti und Comanducci) 50. 359. 841. — Isosalicylsäure (Brunner) 198. — Einw. schwefligsaurer Salze auf aromatische o-Oxycarbonsäuren (Bucherer) 990. — Einw. von Eisenchlorid auf Salicylsäure (Desmoulière) 1313. — Ein neues Präparat der Acetylsalicylsäure (Uhlfelder u. Vanino) 1314.
Catechin (v. Kostanecki und Tambor) 51; (Karnowski u. Tambor) 448; (v. Kostanecki u. Krembs) 448. — Bestandteile v. Gambir u. Acacia Catechu (Perkin und Yoshitake) 198. 702.
Einw. v. Zn und Bromisobuttersäureester auf Piperonal (Muschinsky) 118.
Trennung des Phenylalanins und anderen Aminosäuren (Schulze und Winterstein) 272. — Pentabenzoyltanninsäure (Vournasos) 1314.
Einfl. d. Konst. auf die Affinitätskonstanten organ. Säuren (Wegscheider) 199. —

Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren (Wegscheider) 201. 202. 203. 204; (Wegscheider u. Piesen) 204. — Derivate der Nitrophtalsäuren (Seidel u. Bittner) 359.
Nitrierte β-Phenylglutarsäuren und deren Reduktionsprodd. (Schroeter und Meerwein) 205. — Aromatische Glutarsäuren (Avery) 702.
Acetylierung d. Cochenillesäure (Liebermann u. Lindenbaum) 1041.
α-Phenylhydroxybutyrolakton und seine Überführung in Benzoylpropionsäure (Erlenmeyer jun.) 1458.
Cis-trans-isomere α-Oxo- und α-Hydroxylaktone (Erlenmeyer jr.) 119.

Säureamide, -imide, -nitrile, -amidine und -hydrazide etc.

Überführung d. Amide in Amine (Graebe u. Rostovzeff) 639.
Substituierte Stickstoffchloride (Chattaway) 359. — Substituierte Stickstoffchloride u. -bromide (Chattaway und Wadmore) 360. 703. — Substituierte Stickstoffchloride, welche die Azogruppe enthalten (Chattaway) 360. 703.
Synthetische Versuche mit Hippurazid (Curtius) 1042. — 4-Methylbenzylazid (Curtius u. Darapsky) 1043. — Benzalhydrazine $R \cdot CH:N \cdot NH_2$ (Curtius und Franzen) 1044. — Säurehydrazide aus Diammoniumsalzen (Curtius u. Franzen) 1045.
Cyklische Isonitrile und ihre Derivate (Sabanejeff, Rakowsky und Prosin) 121. 122.

Amidosäuren.

Amidinartige Derivate des inneren Anhydrides d. Anthranilsäure (Niementowski) 122. — Einw. v. Formaldehyd auf Anthranylsäuremethylester (Mehner) 360. — Methylanthranilsäure (Schultz und Flachsländer) 448. — Chloraldianthranilsäure (Niementowski) 939. — Pyrogene Bildung v. Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol (Löb) 1200. — Einw. v. Formaldehyd auf Anthranilsäure (Heller und Fiesselmann) 1253. — β-Naphtolester d. p-Acetamido- u. p-Benzoylamidobenzoësäure (Reverdin u. Crépieux) 1314. — Einw. v. Phosphoroxychlorid auf Acetanthranilsäure (Anschütz und Schmidt) 1314. — Anthranil und Anthranilsäure (Anschütz u. Schmidt) 1316. — Einw. v. Anthranilsäure auf Acetanthranil (Anschütz, Schmidt u. Greiffenberg) 1317. — Acylanthranile (Anschütz, Schmidt u. Greifenberg) 1318.
α-Anilidobrenzweinestersäurenitril u. seine Umwandlungsprodd. (Schroeter u. Kirnberger) 206. — β-Anilidotricarballyldiäthylestersäurenitril und seine Umwandlungsprodd. (Schröter und Kirnberger) 207.
Eine vom Anilinomalonsäureäthylester sich ableitende Säure (Curtiss) 1318.

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten; Styrolgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Wanderung d. Phenyls bei Phenyläthylen u. seinen Derivv. (Tiffenau) 361. — Einw. von Ammoniak auf α-β-Dichlorstyrole (Kunckell u. Vossen) 362. — Einw. von Phenylhydrazin u. Methylphenylhydrazin auf p-Methyl-α-β-dichlorstyrol (Kunckell u. Vossen) 362. — Addition von A. an Nitroderivv. d. Styrols (Flürscheim) 583.
B. von Trioxymethylen durch Oxydation aromatischer Verbb. mit Methoäthenylkette (Tiffeneau) 1505.
Styrole (Klages) 272. 584. 1319. — Phenylbutadien (Klages) 587. — Synthese arylierter Äthylenbenzole (Klages) 587. — Allophenylbutadien (Liebermann u. Riiber) 588.

Phenole u. Phenoläther.

Synthese ungesättigter Phenoläther (Klages) 275.

Aldehyde.

Kondensation des Nitromethans mit Aldehyden (Bouveault u. Wahl) 449.

Ketone.

Kondensation v. Methylpropylketon m. Benzaldehyd (Harries u. Bromberger) 1110.

Säuren.

o-p-Dinitrozimmtsäure (Friedländer und Fritsch) 742. — Überführen der Zimmtsäure in α-Truxillsäure (Riiber) 1045. — Dibrom-α-truxillsäure (Kraufs) 1046.
Farbstoffe d. Äskuletinreihe (Liebermann u. Lindenbaum) 1046.
Einw. v. Brom auf p-Oxyzimmtsäure (Zincke u. Leisse) 276.
Einw. d. Lichtes auf Cinnamylidenmalonsäure (Kohler) 1047.

Einkernige hydroaromatische Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Optisch-aktive Kohlenwasserstoffe in der Cyklopenten- und Cyklohexenreihe (Ze-

linsky) 448. — Optisch-aktive gesättigte cyklische KW-stoffe (aktive Naphtene) (Zelinsky) 588. — Synthese von Methylcyklopentanol (Zelinsky und Namjetkin) 589. — Rinkschliefsung mittels magnesiumorgan. Verbb. (Zelinsky u. Moser) 590. — Genese d. Naphtene u. Naphtensäuren (Aschan) 895.
Cyklomethylhexen u. Cyklomethylhexenon (Wallach) 990. — Heptanaphtylene (Markownikoff) 1200.
Substituierte Dihydrobenzole (Crossley u. Le Sueur) 449.

Alkohole.

Methycyklohexanose (Zelinsky und Roschdestwensky) 590.

Stickstoffverbindungen.

Neue Verb. der Hexamethylentetramingruppe (Descudé) 1381.

Ketone.

Ersatz v. Zink durch Magnesium bei synthetischen Rkk. (Zelinsky u. Gutt) 278. — Kondensationen mit Zink u. Jodessigester (Tétry) 362. — Neues Trimethylhexenon, Trimethylhexanon u. Dimethylpentanon (Wallach u. Scheunert) 1200. — Isomerisierung cyklischer KW-stoffe u. Ketone (Wallach) 1201. — Umwandlung cyklischer Ketone in Alkamine u. in sauerstofffreie Basen stickstoffhaltiger Ringsysteme (Wallach) 1506.

Säuren.

Synthese hexahydroaromatischer Polymethylencarbonsäuren (Zelinsky) 590.

Terpene, Campher und Harze.

Terpene.

Synthesen in d. Terpenreihe (Wallach) 841.
Oxydation mit Quecksilberacetat (Balbiano u. Paolini) 848. 1048.
Phellandren (Wallach) 1254.
Bromnitrocamphan und Bromnitrocampher (Forster) 51. 450. — Konstitution von Camphen (Dodge) 591.
Geschichte d. Fenchens (Wallach) 364.
Sabinen (Semmler) 123.
Derivv. von Pinen und anderen Terpenen (Tilden u. Burrows) 363. — Synthesen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbb. (Houben u. Kesselkaul) 1458.

Terpenalkohole.

Mechanismus der Desmotropie (Lapworth u. Hann) 209.
Neues Terpineol vom F. 32° ($\Delta^{8.9}$-Terpen-1-ol (Stephan u. Helle) 279. — Terpineol (Wallach) 1201. — Merkuriverbb. aus Terpineol u. Dimethylheptenol (Sand u. Singer) 1202.
Änderung d. Drehungsvermögens d. Ester d. beständigen l-Borneols (Minguin und de Bollemont) 365.

Terpenaldehyde und -ketone.

Isomerie bei den Benzylidenmenthonen (Martine) 280.
Isoxim aus Tetrahydrocarvon (Wallach) 1111.
Fenchonrkk. (Tardy) 365.
Umwandlungen in d. Thujylreihe u. Konstitution d. Thujons (Kondakow) 641. — Verbb. der Thujonreihe (Wallach) 1204.
Benzoylnitrocampher und αα-Benzoyljodcampher (Forster und Jenkinson) 52. — Campherchinonphenylhydrazon (Lapworth und Hann) 210. — Camphonitrophenol (Ponzio) 897. — Ätzfiguren auf Campherderivv. (Minguin) 990.
Oxycampher (Manasse) 1459.
Rkk. des Campherchinons (Manasse und Samuel) 1460.

Terpenbasen.

Aminocampher (Einhorn u. Jahn) 1462.

Terpensäuren.

Sulfocampholencarbonsäure (Harvey und Lapworth) 210.
Derivv. d. inaktiven Camphersäure (Noyes u. Patterson) 365. — Camphersulfonsäure B. von Anhydramiden (Armstrong und Lowry) 1464. — Bromcampher u. Derivate. β-Bromcamphersäure (Armstrong u. Lowry) 1466. — Optische Inversion des Camphers (Armstrong u. Lowry) 1466.
Optisch-aktive β-Keton- u. β-Aldehydsäureester (Lapworth u. Hann) 207. 208. — Verss. mit Campbocarbonsäure (Brühl) 1320. 1466.

Ätherische Öle.

Kaffeeöl (Erdmann) 64. — Westindisches Sandelholzöl (Deussen) 124. — Ceylon-Zimmtöl (Walbaum u. Hüthig) 520. — Konstanten einiger äth. Öle (Aubert) 592. — Das ätherische Öl vom Asarum arifolium (Miller) 641. — Ätherisches Gardeniaöl (Parone) 708. — Chinesisches Neroliöl (Umney und Bennett) 798. — Scharfgarbenöl (Aubert) 798. — Äther. Öle (Schimmel & Co.) 1207. — Äther. Öl v. Leptospermum scoparium (Atkinson) 1208. — Neue äther. Öle (Haensel) 1208. — Unters. über das Grasser Verbenalöl (Theulier) 1208. — Bestandteile d. Kalmusöles (Thoms und Beckstroem)

1254. — Calameon d. Kalmusöles (Thoms und Beckstroem) 1255. — Bitterfenchelöl (Tardy) 1256. — Chinesisches Badianöl (Sternanisöl) (Tardy) 1256. — Japanisches Badianöl (Sternanisöl) (Tardy) 1256. — Äth. Öl d. Atlasceder (Grimal) 1257. — Methylanthranilsäuremethylester im Pflanzenorganismus (Charabot) 1257. — Bestandteile u. Wertbest. des Kalmusöles (Beckstroem) 1468.

Harze.

Parakautschuk (Harries) 1257. — Chemische Konstitution d. Kopale (Guédras) 1507.

Mehrkernige aromatische Verbindungen; Diphenylgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Pyrogene Darst. v. Diphenyl mittels d. elektrischen Stromes (Löb) 1209. — Hydrierung d. Diphenylenoxyds u. d. isomeren Dinaphtylenoxyde (Hönigschmid) 1468.
Benzidinblau; über einige Rkk. d. Benzidins (Saget) 897.
Organische Additionsverbb. (Lemoult) 798. 1209.
Triphenylmethan (Ullmann) 52. — Triphenylmethan u. konzentrierte Schwefelsäure (Baeyer u. Villiger) 52. — Triphenylmethyl IV (Gomberg) 210. — Triphenylmethyl V. Ein Beitrag zur Kenntnis d. Carboniumsalze (Gomberg) 520. — Dreiwertiger Kohlenstoff (Gomberg) 593. — Dibenzalaceton u. Triphenylmethan (Baeyer u. Villiger) 1112.
Hexaphenyläthan (Ullmann u. Borsum) 1115.

Basen.

Aminooxydiphenylamine u. analoge Körper (Gnehm) 1116.

Alkohole.

Synthese tertiärer Alkohole. Diphenylcarbinole (Masson) 1209. — Elektrolytische Darst. v. tetraalkylierten Diamidobenzhydrolen (Escherich u. Moest) 1508.
p-Oxytriphenylcarbinol (Bistrzycki und Herbst) 1209.
Beizenfarbstoffe d. Bittermandelölgrün- u. d. Rosamingruppe (Liebermann) 280.
Oxoniumsalze d. Fluorans u. seine Derivv. (Hewitt u. Tervet) 124. — Phtaleïne (Herzig u. Pollak) 1116.
Dioxyfluoresceïne u. Dioxyeosine (Liebermann u. Wölbling) 53. — Nitrobromderivv. d. Fluoresceïns (Hewitt u. Woodforde) 213. 450.

Aldehyde und Ketone.

Monooxybenzophenone (Ullmann u. Goldberg) 1117.
Auramin u. Salze d. Phenyliminobenzophenons (Graebe) 593. — Einw. v. Dimethylsulfat auf Michler'sches Keton u. Auramin (Zohlen) 1508.
Benzoin (Knoevenagel u. Arndts) 366.

Kondensierte mehrkernige Verbb.

Inden- und Hydrindengruppe.

Indenessigsäuren (Stobbe u. Vieweg) 54. — Methylindene d. Steinkohlenteers (Boes) 55.
Dibromzimmtsäuren u. Dihalogenindone (Glawe) 1048.

Naphtalingruppe.

Elektrolytische Oxydation d. Naphtalins (Panchaud de Bottens) 898. — Halogendinitronaphtaline (Ullmann u. Consonno) 1117. — V. v. Naphtalin in ätherischen Ölen (v. Soden u. Rojahn) 1117.
Derivv. d. β-Naphtylamins (Reychler) 990. 1210. — Stereochemie d. Stickstoffs u. Drehungsvermögen d. Methyläthylnaphtylamincamphersulfonats (Reychler) 1211. — Kondensation v. Nitroderivv. d. Benzylchlorids mit Naphtylaminen (Darier u. Mannassewitch) 1509.
Trisubstituierte Derivate d. Naphtalins (Jacchia) 799. — Sulfurierung v. 1,8-Dinitronaphtalin (Eckstein) 1321. — β-Naphtalinsulfoderivv. d. Aminosäuren (Fischer u. Bergell) 1469.
Unterscheidung v. α- u. β-Naphtol (Jorissen) 281. — Einw. v. $CHCl_3$ auf β-Naphtol (Fosse) 124. — Säurederivv. d. 2,3-Methoxynaphtols (Engelhardt) 368. — α- u. β-Naphtylphenyläther u. α- u. β-Naphtylphenole (Hönigschmid) 1470.
Oxyderivv. d. Naphtochinons (Friedländer u. Silberstern) 743.
Thionaphten (Boes) 804.
Chrysodiphensäure (2-Phenylnaphtalin-1,2-dicarbonsäure) (Graebe u. Gnehm jun.) 642. — Halogen- u. Nitroderivate d. Naphtalanhydrids (Francesconi u. Bargellini) 898. — Kondensationsprodd. v. Naphtalaldehydsäuren mit Ketonen (Zink) 1471.
Tetrahydronaphtalinreihe (Smith) 214. 452. — Ketone u. Oxime mit einem Tetrahydronaphtalinkern (Scharwin) 451. — Das Tetrahydronaphtalin d. Steinkohlenteers (Boes) 1119.

Phenanthren-, Fluoren- und Anthracengruppe.

Phenanthren (Werner) 56. 281. — Aminophenanthren (Pschorr u. Schröter) 642. — 9-Aminooxyphenanthren u. 9,10-Diaminophenanthren (Pschorr) 643. — Morphigenin u. Epiosin (Vahlen) 1259.
Derivv. d. Desylamins u. d. Phenanthrenchinons (Pschorr u. Brüggemann) 645. — Nitroderivv. d. Phenanthrenchinons u. Hydrophenanthrenchinons IV (Schmidt u. Kämpf) 1211. — Phenanthrenreihe V. Aminooxyphenanthren (Schmidt) 1213.
Synthese polycyklischer Kohlenwasserstoffe (Delacre) 991. — Kondensation v. Fluoren mit Benzoylchlorid (Fortner) 1471.
Chinolinbasen d. Fluorens u. Fluorenons (Diels u. Staehlin) 1260. — Nitrierung d. 2-Aminofluorens (Diels, Schill u. Tolson) 1262.
Idryl (Fluoranthen) u. Fluorenonmethylsäure (Goldschmiedt) 1472.
Dibenzylanthracen (Lippmann u. Pollak) 745. — Rkk. aromatischer Nitrokörper (Meisenheimer) 800.
Anthrachinonderivv., erhalten durch Einw. v. Na_2O_2 auf d. Aloine (Léger) 62. 594. — Anthrachinon (Dammann u. Gattermann) 368. — Austausch d. Diazogruppe durch d. Amidogruppe (Wacker) 594.
Darst. vom Anthrachryson (Hohenemser) 288. — Reduktion v. Chinizarin u. Anthrarufin mit Jodwasserstoff (Pleus) 1049. — Reduktion d. Chrysazins mit Jodwasserstoff (Schrobsdorff) 1050.
Autoxydationsprodd. d. Anthragallols (Bamberger u. Praetorius) 1119.

Glucoside, Bitterstoffe, Farbstoffe.

Glucoside.

Chemie d. Hopfens (Bamberger u. Landsiedl) 745.
Lösliches Oxyanthrachinonglucosid aus Barbadosaloë (Aweng) 368. — Salicin u. Salinigrin in Weiden u. Pappelrinde (Jowett u. Potter) 803. — Chemie v. Solanum Dulcamara (Davis) 804.
Asymmetrische Synthese (Fischer u. Slimmer) 214.

Bitterstoffe.

Konst. d. Aloine (Léger) 369. — Reduktion d. Artemisins (Bertolo) 369.

Farbstoffe, natürliche.

Hystazarin (Liebermann u. Hohenemser) 62. — Trimethylbrasilon (Perkin jr.) 216. — Brasilin und Dimethylbrasilin (Schall) 284. — Abbau des Brasilins (v. Kostanecki u. Paul) 595. — Luteolin u. Apigenin (Perkin) 704. — Brasilin u. Hämatoxylin IV. Dimethoxycarboxybenzoylameisensäure (Perkin jun.) 746. — Brasilin u. Hämatoxylin V. Oxydation v. Trimethylbrasilin mit Chromsäure (Gilbody u. Perkin jun.) 748. — Brasilin u. Hämatoxylin VI. Oxydation v. Tetramethylhämatoxylin mit Chromsäure (Perkin jun.) 750. — Abbau d. Brasilins (Perkin jun.) 1051. — Hämatin (Küster) 1051. — Einw. v. Chloroform auf Hämoglobin (Krüger) 1385.

III. Heterocyklische Verbindungen.

Furfurangruppe.

Charakteristik des Furfuralkohols (Erdmann) 65.

Pyrrolgruppe.

Furan- und Pyrrolgruppe (Kehrer) 125.
Einw. v. Sulfurylchlorid auf Pyrrol (Mazzara) 522. 901. — Kondensationsprodd. der Pyrrole (Plancher) 646. 1472. — — Pyrrolderivate (Angeli, Angelino Calvello) 704.
Beziehung d. Wasserstoffs zu ungesättigten Elementen und Elementgruppen (Vorländer) 63. — Carbonsäuren d. N-Phenylpyrrols (Pictet und Steinmann) 452. — Bildung v. Pyrrolderivaten aus Isonitrosoketonen (Knorr u. Lange) 1120.
Reihe d. Hydropyrrole (Pauly) 126.
N-Methylpyrrolidin-α_1-α_2-Dicarbonsäure (Willstätter u. Lessing) 216. — B. von Pyrrolidincarbonsäure bei d. Hydrolyse d. Caseïns (Fischer) 284.

Benzofuran- oder Cumarongruppe.

Rkk. des Hydrocumarons (Boes) 370.

Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

Einw. v. Alkyljodiden auf Indole (Plancher) 1322.
Synthese d. Indigoblaues a. o-Nitroacetophenon (Camps) 930. — Reduktion von Indigo mit Zinkstaub und Ammoniak (Kufferath) 991.

Azole.

Antipyrinsalze (Reychler) 370. — Antipyrylharnstoff, ein Stoffwechselderivat d. Pyramidons (Jaffe) 1052.
Indazolderivate (Fischer und Blochmann) 452.
Arylhydantoine (Frerichs und Breustedt) 1121.

Einw. des Formaldehyds auf Kreatin und Kreatinin (Jaffe) 1053.
Aromatische Guanidine (Alwey u. Viele) 1323. — Bromierung der Benzimidazole (Baczýnski und Niementowski) 940.
Azlaktone u. die Überführung der Brenztraubensäure in Methylbrenztraubensäure (Erlenmeyer jun.) 453.
Einw. von Essigsäureanhydrid auf einige Osazone (Biltz und Weiss) 1328.

Pyrone.

Einw. v. Hydroxylamin auf Dimethylpyrondicarbonsäureester (Palazzo) 646.
Hydroxypyronderivate (Tickle und Collie) 371. 705.
Thiopyronin (Biehringer und Topaloff) 371.
Beizenziehendes Tetraoxyflavon (v. Kostanecki u. Plattner) 596. — 2-Oxychromon (David u. v. Kostanecki) 596. — Synthese des Benzopyrons (Rap) 902. — Chromon (Heywang und v. Kostanecki) 1054. — 3.3'.5'-Trioxyflavon (v. Kostanecki u. Weinstock) 1054.
Xanthenderivate a. p-Nitrophenol (Borsche) 284. — Synthese d. Euxanthinsäure (Neuberg u. Neimann) 844.
Oxydierende Eigenschaften eines Pyranols (Fosse) 454. — Derivat d. Wasserstoffsuperoxyds (Fosse) 1214.

Pyridingruppe.

Einw. von Malonester u. Malonamid auf Aminoacetylaceton (Knoevenagel und Cremer) 454.
Verbb. von Chlorsilber mit organ. Basen (Renz) 127. — Tetraquodipyridinchromsalze (Pfeifer) 522. — Harnstoffe, Thioharnstoffe und Urethane des Pyridins (Camps) 647. — Drei isomere Cyanide d. Pyridins (Camps) 649. — Pyridinverbb. von Metallsalzen organ. Säuren (Reitzenstein) 1324. — Verbindungen v. Wismutsalzen mit organ. Basen (Montemartini) 1324. — Einw. von Phosphorpentachlorid auf N-Alkylpyridone und Chinolone (Fischer) 1473.
Die isomeren Dihydrolutidindicarbonsäureester von Schiff u. Prosio (Knoevenagel und Fuchs) 128. — Abkömmlinge des α-Picolins (Feist) 129. — Reduktionsprodd. d. α- u. γ-Benzylpyridine (Tschitschibabin) 597. — Einw. von p-Toluylaldehyd auf α-Picolin und α-Methyl-α'-phenylpyridin (Dierig) 992. — Einw. einiger Aldehyde auf α'-Phenyl-α-methylpyridin (Ollendorff) 993. — Einw. von Anisaldehyd auf Chinaldin. α-Picolin u. Aldehydcollidin (Bialon) 994. — Kondensation von α-, γ-Lutidin mit p-Nitrobenzaldehyd (Knick) 994.
α-Cyanpyridin (Meyer) 372. — Derivate der α·α_1-Dichlorisonikotinsäure (Bittner) 1055. — 2,6-Dimethyl-4-chlornikotinsäureäthylester (Michaelis und Hanisch) 1214. — Nitrile d. Pyridinreihe (Meyer) 1475.
Abkömmlinge d. Cinchomeronsäure (Gabriel und Colman) 995. — Cinchomeron- und Apophyllensäure (Kaas) 1055. — Cinchomeronsäureester und Apophyllensäure (Kirpal) 1056. 1476. — Cinchomeronazid (Gabriel u. Colman) 1476.
Aminosäure aus Leim (Fischer) 597.
Synthesen in der Pyridinreihe (Knoevenagel u. Brunswig) 373.
Piperidinphenylurethan (Bouchetal de La Roche) 66. — Derivate des Pipecolins (v. Ostoja Balicki) 998. — Cyklische Diammoniumverbb. (Scholtz) 1126. — Nitrosopipekolin (Ladenburg) 1326.

Chinolingruppe.

Verbb. d. Chinolins und Isochinolins mit Kupferrhodanid und Kupferrhodanür (Litterscheid) 649. — Betaine des Isochinolins u. Chinolins (Ihlder) 1326.
Kondensationen v. Chinaldin mit Cuminol u. Paratolylaldehyd (v. Grabski) 130. — Isomeres d. Chinophtalons (Eibner und Merkel) 374. — β-Oxychinaldin u. Kondensation d. β-Chlorchinaldin m. Formaldehyd (Königs u. Stockhausen) 600.
Ammoniumverbb. (Zur Geschichte d. Oxydihydrobasen) (Decker) 598. — Ammoniumverbb. (Zur Theorie d. Oxyhydrobasen) (Decker) 599.
Kondensationen d. Isatinsäure zur Cinchoninsäure und ihren Derivaten (Pfitzinger) 1127.
Einw. von Jodalkylen auf Tetrahydrochinolincarbonsäuren (Fischer u. Endres) 601. — Rk. zwisch. Jodessigsäureestern u. Kaïrolin (Wedekind u. Oechslen) 1385.
4-Oxyisocarbostyril (Gabriel und Colman) 455.
Einw. v. Alkalien auf d. Phenanthridin- u. Akridinjodmethylate (Pictet und Patry) 457.
Akridinsynthesen (Ullmann und Baezner) 650. — Ammoniumverbb. Oxydihydromethylphenylakridin (Decker) 1128.
Brechungsvermögen von heterocyklischen KW-Stoffen (Pellini und Loi) 1476.
Die d. Einw. v. Chlorschwefel auf aromatische Amine entstehenden Dithioniumbasen (Edinger u. Ekeley) 1129.

Pflanzenalkaloide.

Lupinin (Willstätter u. Fourneau) 131. — Prodd. d. Zerlegung d. d-Lupanins von Lupinus albus (Soldaini) 131. 218. — Umwandlung von Tropidin in Tropin

(Willstätter) 131. — Oxydation d. Morphins durch den Saft v. Russula delica (Bougault) 218. — Taxin (Thorpe und Stubbs) 219. 458. — Allocinchonin (v. Pecsics) 375. — Umwandlung v. Tropidin in Tropin (Ladenburg) 375. — Konst. des Allocinchonins (Skraup u. Zwerger) 376. — Pilocarpin (Pinner u. Schwarz) 524. — Lupinin (Willstätter und Fourneau) 650.

Cotarnin (Freund u. Wulff) 66; (Freund Bamberg) 67. — Scopolamin u. Scopolin (Schmidt) 844. — Hyoscin u. Atroscin (Hesse) 942. — Anlagerung v. schwefliger Säure an Conchinin (Koenigs und Schönewald) 1132. — β-Methylmorphimethin (Knorr u. Smiles) 1133. — Ein viertes Methylmorphimethin (Knorr und Hawthorne) 1133. — Yohimbin (Siedler) 1215. — Drehungsvermögen v. Cocaïnchlorhydrat (Imbert) 1215. — Ephedrin (Miller) 1326. — Überführung d. Atropins in d- u. l-Hyoscyamin (Amenomiya) 1327. — Yohimbin (Siedler und Winzheimer) 1510; (Spiegel) 1510.

Azine.

Farbstoffe der Capriblaugruppe (Möhlau, Klimmer u. Kahl) 377. 458.

Konst. der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe (Kehrmann) 219.

Einw. v. Mukobrom- und Mukochlorsäure auf Benzamidin (Kunckell u. Zumbusch) 1215. — Einw. v. Benzamidin auf β-Brom-ω-benzylacetophenon (Kunckell u. Sarfert) 1216.

Oxydationsprodd. d. o-Aminophenols (Diepolder) 998.

Dimethylnaphtosafranin (Fischer u. Hepp) 804. — Induline der Amidoazobenzolschmelze (Fischer u. Hepp) 902.

Eiweisskörper.

Anilinfarben als Eiweifsfällungsmittel (Heidenhain) 226. — Einw. ätzender Alkalien auf Eialbumin (Paal) 285. — Einw. v. verd. Salpetersäure auf Caseïn u. Bildg. v. Oxyglutarsäure (Habermann u. Ehrenfeld) 285. — Säurebindungsvermögen d. Eiweifsstoffe (v. Rhorer) 378. — Einw. gespannter Wasserdämpfe auf Keratin (Bauer) 650. — Jodierungsprodukte der Albuminstoffe (Schmidt) 651. 1135. — Chemismus der Kombinationsfärbungen (Hundeshagen 751. 753. — Die aus Eiweifs hervorgehendeu Melanine (Samuely) 805. — Eiweifsunterscheidung (Boes) 1133. — Hydrolyse d. Oxyhämoglobins durch Salzsäure (Fischer und Abderhalden) 1134. — Caseïnogen der Eselinmilch (Storch) 1135. — Bau des Eiweifsmoleküls (Hofmeister) 1268. — Die Goldzahl und ihre Verwertbarkeit zur Charakterisierung v. Eiweifsstoffen (Schulz u. Zsigmondy) 1386.

V. Physiologische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Bläuung v. Boletusarten (Bertrand) 133.

Rohrzucker in d. Samen v. Gingkobiloba (Suzuki) 379. — Schleim vom Feigenkaktus (Harlay) 1264. — Verflüssigung v. Mannan durch Mikroben (Sawamura) . 1328. — Vork. v. Mannan (Kimoto) 1417.

Flechten u. ihre charakteristischen Bestandteile (Hesse) 379. — Leinöl (Fokin) 601. — Flechtenstoffe (Zopf) 904. — Nicotianin (Gawalowski) 1000. — Nukleïnsäure d. Weizenembryos (Osborne u. Harris) 1136. — Cetrarsäure (Simon) 1328. — Feste Säure d. Öls v. Elaeococca vernicia (Maquenne) 1364. — Zus. d. Olivenschale u. ein neuer Bestandteil derselben (Peano) 1365. — Usninsäure (Widman) 1511.

Ölgehalt d. Baumwollsamen Centralasiens (Tschernewski) 602. — Fettes Öl der Aprikosenkerne (Dieterich) 943. — Daturaöl (Holde) 1417.

Ggw. v. Lecithin in d. Pflanzen (Schlagdenhauffen u. Reeb) 602. — Ggw. von Volemit in Primulaceen (Bougault u. Allard) 1513.

Bildung d. Camphers im Campherbaum (Tschirch u. Shirasawa) 133. — Flüchtiges Öl d. Holzes v. Cryptomeria Japonica (Kimoto) 382.

Siebenbürgische Resina Pini (Tschirch u. Koch) 134. — Elemi (Tschirch u. Cremer) 135. 651. — Natur des Kautschuks (Weber) 136. — Dammarharze (Busse) 1000. — Kautschuk enthaltende Pflanzen

v. Kongo (Chevalier) 1138. — Kautschukähnliche Milcharten aus dem Kongogebiet (Marckwald u. Frank) 1418.
Fibroin u. Leim d. Seide (Fischer u. Skita) 286. — Gehalt an l. Albumin in verschiedenen Pflanzenteilen (Uno) 382. — Proteïnsubstanzen d. Hefe (Schröder) 807. — Stickstoffhaltige Bestandteile einiger Pilze (Winterstein u. Hofmann) 807. — Zus. d. Reservekohlehydrate d. Eiweifs einiger Palmen (Liénard) 1264. — Albuminoidsubstanz aus Maissamen (Donard u. Labbé) 1418.
Zuckerkomponenten d. Crocins u. Pikrocrocins (Kastner) 383. — Farbstoff der roten Trauben (Sostegni) 905. — Farbstoff u. Zucker d. Aprikose (Desmoulière) 1001. — Rotpigmente d. Alkannawurzel (Gawalowski) 1001. — Abwesenheit v. Chromogenen in d. Zellen d. Zuckerrübe (Krutwig) 1216.
Acocantherin (Faust) 1217.
Kaki-Shibu (Tsukamoto) 383. — Saft d. Pseudostumpfes v. Musa Basjoo (Sawa) 383. — Zus. d. Tanninsubstanz „Taran" (Sarosek) 602.
Aucubin (Bourquelot u Hérissey) 287. — Zymase aus Eurotiopsis Gayoni (Mazé) 527. — Saponin d. Lychnis flos cuculi (Süss) 1264.
Cyanbildung in d. Pflanzen (Dunstan u. Henry) 288. — Milchsaft v. Euphorbia candelabro (Rebuffat) 1330.
Isolierung der Malzenzyme (Lintner) 288. — Labferment in Pflanzen (Javillier) 288. 705 — Oxydierende Enzyme im Pflanzenkörper (Aso) 1418.
Chemie d. Tabaks (Kisling) 652. — Alkaloide d. Columbowurzel (Gadamer) 1001. — Kakaosamenschalen (Dekker) 1217. — Das wirksame Prinzip aus d. Samen d. Dregea rubicunda (Karsten) 1514. — Vork. v. Strophanthin, Cholin u. Trigonellin in d. Wurzel v. Strophanthus hispidus (Karsten) 1514.
Aloë u. Aloine (Léger) 289.
Ggw. v. Krystalloiden in d. Autobasidiomyceten (Van Bambeke) 226. — Kali- u. Phosphorsäuregehalt d. Blattaschen verschiedenen stärkereicher Kartoffelsorten (Seissl u. Gross) 383. — Verschiedene Formen d. Kalkes in Pflanzen (Aso) 1419.
Analyse d. Piper Famechoni (Barillé) 384. — Unterss. über d. Kokosnufs (Kirkwood u. Gies) 1365.

Pflanzenphysiologie.

Umwandlungen d. Phosphors beim Keimen d. Wicke (Iwanow) 1001. — Verwandlung d. Eiweifsphosphors in d. Pflanzen (Zaleski) 1002.
Alkoholbildung in Phanerogamen (Takahashi) 1330.
Wanderungserscheinungen bei den Holzpflanzen (André) 384. — Ausnutzung d. ternären Kohlenstoffes durch Pflanzen u. Mikroben (Mazé) 459. — Chlorophyllassimilation belichteter Blätter (Griffon) 705. — Zerlegung d. CO_2 durch besonnte Blätter (Dehérain u. Demoussy) 705. — Einfl. schwankenden Gehaltes an CO_2 auf die Assimilation (Brown u. Escombe) 808. — Alkohole der Methanreihe als Nährmittel für grüne Pflanzen (Sawa) 1419.
Bildung d. Chlorophylls durch grüne Algen (Artari) 136. — Bildung v. Asparagin in d. Spröfslingen (Suzuki) 385. — Einfl. d. Konzentration d. Lsgg. auf d. Chlorophyllbildung in etiolierten Blättern (Palladin) 385. — Chlorophyllassimilation (Herzog) 527.
Rolle d. Peroxyde in d. Chemie d. lebenden Zelle (Bach u. Chodat) 652. — Spielt Wasserstoffsuperoxyd eine Rolle in der lebenden Zelle? (Loew) 653. — Das süfsende Prinzip (Sternberg) 1002.
Veränderungen d. Pflanzen unter d. Einfl. v. $NaNO_3$ (Charabot u. Hébert) 137. 1003. — Giftwirkg. sehr verd. Lsgg. v. Caffeïn u. Antipyrin (Sawa) 385. — Giftwirkg. v. Chinon (Furuta) 385. — Giftwirkg. v. Harnstoff auf Phanerogamen (Sawa) 386. — Giftwirkg. v. Kaliumpersulfat (Sawa) 386. — Wirkung v. Manganverbb. auf Pflanzen (Loew, Aso u. Sawa) 1057. 1331. — Einw. v. Fluornatrium auf d. Pflanzenleben (Aso) 1331. — Einw. v. verd. KJ-Lsgg. auf Pflanzen (Suzuki) 1331. — Giftwirkg. v. Ferrocyankalium auf Pflanzen (Suzuki) 1331. — Wirkg. d. Urans auf Pflanzen (Loew) 1331. — Einw. v. Kieselfluornatrium auf Pflanzen (Aso) 1419.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Chem. Methode, Hypernephrome d. Niere von anderen Nierengeschwülsten zu unterscheiden (Croftan) 845.
Normales V. v. As bei d. Tieren (Gautier) 290. 943. — V. v. Arsen im Organismus (Bertrand) 290. 943. — Nachw. u. V. v. Arsen im Organismus (Bertrand) 1218. 1365. — V. v. As im Tierreich (Bertrand) 1514; (Gautier) 1515.
Hydrogenasen d. Blutes (Pozzi-Escot) 137. — Lipase im Blutserum (Doyon und Morel) 137. — Verteilung d. Ammoniaks im Blute u. d. Organen normaler und hungernder Hunde (Horodyński, Salaskin u. Zaleski) 290. — Beeinflussung d.

Alexinwrkg. durch Absorption (Wilde) 1058. — Lipase d. Blutes (Hanriot) 226. — Diabetogene Leukomaïne (Lépine u. Boulud) 290. — Verteilung d. Blutfarbstoffs zwischen Kohlenoxyd u. Sauerstoff (Hüfner) 459. — Verminderung d. Jods im Blute (Gley und Bourcet) 602. — Glucuronsäure im Hundeblut (Lépine u. Boulud) 603. — Unterscheidung von Menschen- u. Tierblut (Butza) 845. — Einfluſs d. Höhenklimas auf d. Zus. d. Blutes (Abderhalden) 943. 1219. 1420. — Serumglobuline (Freund und Joachim) 944. 1515. — Durchlässigkeit d. roten Blutkörperchen für d. Anionen v. Natriumsalzen (Hamburger u. van Lier) 1003. — Das Blut im Hochgebirge (van Voornveld) 1057. — Permeabilität von Leukocyten u. Lymphdrüsenzellen für d. Anionen v. Natriumsalzen (Hamburger u. van der Schroeff) 1057. — Lab und Antilab (Korschun) 1138. — Tension d. Gase d. venösen Blutes (Falloise) 1219. — Einw. v. Blut auf H_2O_2 (Ville und Moitessier) 1265. — Biologische Funktion d. Calciums (Sabbatani) 1331. — Das Calciumion b. d. Koagulation d. Blutes (Sabbatani) 1332. — Wrkg. d. Trinatriumcitrats und Bedeutung des Calciumions (Sabbatani) 1332.
Cerebrospinalfl. (Zdarek) 291.
Eisengehalt d. Leberzellen d. Menschen (Bielfeld) 386. — Säurebildung bei der Autolyse d. Leber (Magnus-Levy) 387 — Bindung d. Kupfers durch d. Leber (Slowtzoff) 754. — Elektrische Leitfähigkeit der tierischen Gewebe (Galeotti) 1219.
Menschliche Galle (Brand) 387. — Galle v. Isabellbären (v. Zumbusch) 528. — Galle d. Eisbären (Hammarsten) 1420. — Glykocholeïnsäure (Wahlgren) 1420.
Einw. v. Nierenextrakt auf organ. Verbb. (Gérard) 137.
Edukte d. Pferdegehirns (Bethe) 460. — Analyse d. Nervengewebes (Barbieri) 653. — Lecithin, Kephalin u. Cerebrin aus Nervensubstanz (Koch) 1139. — Verteilung d. Kalkes im tierischen Organismus (Toyonaga) 1333.
Zus. d. menschlichen Fettes (Jaeckle) 846. — Gemischte Glyceride in natürlichen Fetten (Holde) 1421.
Einfl. d. Fäulnis auf d. Pentosengehalt tierischer u. menschlicher Organe (Ebstein) 1422.
Unterss. über d. Herzglykogen (Jensen) 653. — Glykogen aus Hefe (Harden u. Young) 906. — Glykogengehalt d. Tiere im Hungerzustand (Pflüger) 945.
Physiol. u. patholog. Eiweiſsstoffe (Patein) 291. — Fibrinogene Substanz im Eiweiſs des Vogeleies (Gautier) 603. 1422. — Glutinpepton (Fahrion) 654. — Spaltung v. Eiweiſskörpern (Steudel) 705. — Verbb. v. Fett oder Fettsäuren mit Proteïnsubstanzen (Posner u. Gies) 1265. — Albumin (Bellocq) 1333. — Einw. von Formaldehyd auf Pepsin (Sawamura) 1422. — Eisengehalt d. Sarkommelanins v. Menschen (Zdarek u. v. Zeynek) 1422. — Eiweiſsspaltung durch Bakterien (Taylor) 1422. — Proteïnbase aus d. Sperma d. Thunfisches (Ulpiani) 1515.
B. d. Glucose durch d. Muskeln (Cadéac u. Maignon) 291. — Koagulierende Wrkg. d. Chloroforms (Loew u. Aso) 388. — Basische Prodd. bei d. Hydrolyse des Muskels (Étard) 461. — Zus. d. Sehnenmucins (Cutter u. Gies) 1058. — Muskulamin (Étard u. Vila) 1365.
Vergleich v. Phylloporphyrin u. Mesoporphyrin (Marchlewski) 137. — Absorption ultravioletter Strahlen durch Bilirubin, Biliverdin etc. (Bier u. Marchlewski) 138. — Farbstoffe durch Einw. v. Isatin auf Extrakte v. Isatis tinctoria (Marchlewski) 138. — Chem. u. physik. Eigenschaften d. Hämoglobins (Gamgee) 227. — Charakterisierung d. Sarkommelanins vom Menschen (v. Zumbusch) 1422. — Blauer Farbstoff aus d. Flossen d. Crenilabrus pavo (v. Zeynek) 1423.
Osseomucoid u. Best. d. Verbrennungswärmen einiger Bindegewebsglucoproteïde (Hawk u. Gies) 1059. — Bestandteile d. Knochen (Gies) 1060. — Elastin, Mucoid u. andere Proteïde (Richards u. Gies) 1060. — Glykogengehalt d. Knorpel d. Säugetiere (Pflüger) 1139. — Glykogengehalt d. Skelets (Händel) 1140. — Osseoalbumoid (Hawk u. Gies) 1266.
Neues Enzym im Harne (Pozzi-Escot) 291. — Methode zur Trennung komplizierter tierischer oder pflanzlicher Fll. (Dombrowski) 604. — Osmotische Analyse d. Harns (Steyrer) 754. — Rk. im Harne v. Diabetikern, welche Acetessigsäure ausscheiden (Riegler) 846. — Alloxyproteïnsäure, ein normaler Harnbestandteil (Bondzynski u. Panek) 1060. — Oxydationszahlen d. Harns (Niemilowicz u. Gittelmacher-Wilenko) 1140. — Elektrische Leitfähigkeit d. Harns (Long) 1365. — Urinfarbstoff im kryst. Zustand (Cotton) 1423.
Muskel- und Nervenphysiologie (Overton) 1141.
Niederschlagbildung in Albumoselsgg. durch Labwrkg. d. Magenfermentes (Lawrow u. Salaskin) 1142. — Menschliches Pankreassekret (Schumm) 1143.
Zus. d. Kuhmilch (Moerman) 138. — Labgerinnung d. Kuhmilch (Weitzel) 227. — Zus. d. Colostrums (Sutherst) 388. — Zus. d. Schafmilch (Trillat u. Forestier)

388. 1004. — Chemische Zus. d. Milchfettes einzelner Kühe v. verschiedenem Alter im Laufe einer Laktation (Klein u. Kirsten) 1061. — Gerinnung d. Caseïns durch Lab u. Laktoserum (Müller) 1062. — Einfl. d. Labgerinnung auf die Verdaulichkeit d. Milch (Popper) 1424.

Ferment d. Pylorusschleimhaut (Klug) 1266. — Lipase aus tierischen Organen u. d. Umkehrbarkeit ihrer fettspaltenden Thätigkeit (Mohr) 1424.

Kuhmilchfäzes d. Säuglings (Heubner) 945. — Gepaarte Glucuronsäure in d. Fäzes nach Mentholdarreichung (Bial u. Huber) 1004. — Gepaarte Glucuronsäure in d. normalen Fäzes (Bial) 1004. — Zibet (Hébert) 1266.

Neues Proteïd aus Gehirn (Ulpiani und Lelli) 292. — Wirksame Bestandteile d. Krötengiftes (Phisalix u. Bertrand) 461. — Bufonin (Bertrand) 462. — Chemie d. menschlichen Spermas (Slowtzoff) 528. — Proteïd d. Gehirns (Ulpiani u. Lelli) 706. — Zus. d. Fl. d. Glaskörpers d. Ochsenauges (Dufau) 755. — Chem. Natur d. Pepsins (Brunton) 946. — Gefrierpunkt tierischer Gewebe (Rosemann) 1004. — Thyreoglobulin (Oswald) 1005. — Retikulin u. Collagen (Siegfried) 1062. — Zus. d. elastischen Gewebes (Vandegrift u. Gies) 1062. — Enzymgehalt d. Spermatozoën (Gies) 1063. — Organische Fll. d. Sacculine u. Krabbe (Bruntz u. Gautrelet) 1220. — Hydrolyse d. Horns (Fischer u. Dörpinghaus) 1424.

Tierphysiologie.

CO_2 bei d. Parthenogenesis der Seesterne (Delage) 1333. — Passiert Eiweifs die placentare Scheidewand? (Ascoli) 1425.

Lehre vom täglichen Nahrungsbedarf der Menschen unter Berücksichtigung der notwendigen Eiweifsmenge (Neumann) 1267.

Hämatolyse d. Gifte (Phisalix) 655. — Ammoniak- und Milchsäuregehalt im Blute (Kowalevsky u. Salaskin) 706.

Das Bordet'sche Laktoserum (Fuld) 809.

Veränderung d. Harnsekretion (Pfaundler) 809. — Harnveränderung nach Ureterbelastung (Schwarz) 946.

Erhaltung der Muskelkraft in CO_2-Atmosphären (de Lhota) 1230. — Selbstregulierung d. Energiefunktionen des Organismus durch CO_2 (Dubois) 528. — Bedeutung d. Dextrose für die Arbeit des überlebenden Froschherzens (Bergström) 946. — Unentbehrlichkeit von Natrium- (od. Lithium)-Ionen für d. Kontraktionsakt d. Muskels (Overton) 1268.

Endprodd. d. peptischen Verdauung (Langstein) 389. — Verdauungsenzyme von Lepidopteren (Sawamura) 389. — Magenverdauung neugeborener Hunde (Gmelin) 528. — Einw. des A. auf d. künstliche Verdauung der Eiweifsstoffe (Kühl) 810. Einw. chem. Stoffe auf die Thätigkeit d. diastatischen Pankreasfermentes (Grützner u. Wachsmann) 946. — Quantitative Best. der Fermentsekretion im Magen (Volhard) 947. — Verdauende Einw. der Pankreasausscheidung auf Eiweifs (Delezenne u. Frouin) 947. — Eiweifsassimilation im Magen (Glaefsner) 948. — Verlauf d. peptischen Eiweifsspaltung (Zunz) 1005. — Peptische Spaltungsprodd. des Fibrins (Pick) 1006. — Bedeutung der Zerkleinerung u. d. Kochens d. Speisen für der Verdauung (Lehmann) 1063. — Verdauungsvermögen der menschlichen Galle (Tschermak) 1143. — Mangan in physiologischer Hinsicht u. Einflufs von Mangan u. Eisen auf d. Pepsinverdauung (Cohn) 1268. — Verdauungsvermögen d. Intestinalkanals (Sawamura) 1425.

Rhodanverbb. (Treupel u. Edinger) 138. — Wrkgg. d. Borsäure und Borax auf den tierischen u. menschlichen Körper (Rost) 139. — Wrkgg. d. Borsäure auf d. Stoffwechsel der Menschen (Rubner) 140. — Borsäuregehalt v. frischen u. geräucherten Schweineschinken (Polenske) 141. — Einfl. d. Borax auf d. Stoffwechsel des Menschen (Neumann) 141. — Einfl. der Borsäure auf die Ausnutzug d. Nahrung (Heffter) 141. — Quantitative Unters. d. Ablaufes der Borsäureausscheidung aus d. menschlichen Körper (Sonntag) 227. — Resorption einfacher, stereoisomerer Zucker im Dünndarm (Nagano) 390. — Schicksal d. Pentosane im tierischen Organismus (Slowzow) 462. — Zuckerbild. in d. Leber bei Durchblutungsversuchen (Kraus jr.) 528. — Intermediärer Kreislauf d. Gallensäuren (Croftan) 529. — Physiologie d. Glykogenbildung (Simon) 529. — Synthese der Hippursäure im Tierkörper (Bashford und Cramer) 529. — Verschwinden d. Ester im Blute (Doyon u. Morel) 530. — Eiweifsresorption (Cohnheim) 655. — Mechanismus der Darmresorption bei d. Oktopoden (Cohnheim) 655. — Glykogenstoffwechsel d. Herzens (Jensen) 656. — Verdauungsvorgänge im Dünndarm (Kutscher u. Seemann) 656. — Vork. des Albumosen, resp. Pepton spaltenden Fermentes in reinem Darmsafte v. Hunden (Salaskin) 656. — Einfl. der Muskelarbeit auf den Stoffwechsel (Kaup) 948. — Einw. der Lecithine auf den tierischen Organismus (Desgrez und Zaky) 948. — Eiweifszersetzung nach Fütterung mit abundanten Eiweifsmengen (Frank u. Trommsdorff) 949. — Physiologie d. Leukocyten (Stassano u. Billon)

949. — Verhältnis v. Zucker- u. Stickstoffausscheidung beim Eiweifszerfall im Diabetes (Umber) 952. — B. gepaarter Glykuronsäure in der Leber (Embden) 1007. — Glykokollbildung aus Leucin im tierischen Organismus (Cohn) 1063. — Präparieren u. Erhalten von Fleisch (Gies) 1063. — Beeinflussung zweier Salze in d. Diurese (Ruschhaupt) 1064. Beiträge zur Diurese (Filehne) 1064. — Beiträge zur Diurese. Einleitende Verss. (Filehne u. Biberfeld) 1064. — Einflufs einiger Diuretika auf die Kochsalzausscheidung (Pototzky) 1064. — Beeinflussung der Chloratausscheidung durch Kochsalzinfusionen (Ercklentz) 1065. — Einflufs einiger operativer Eingriffe auf die Kochsalzdiurese (Ruschhaupt) 1065. — Kochsalzausscheidung beim kochsalzarmen Tiere (Ruschhaupt) 1065. — Verhalten d. Albumosen in der Darmwand u. V. von Albumosen im Blute (Embden und Knoop) 1366. — Schicksal einiger cyklischer Terpene u. Campher im Tierkörper (Hildebrandt) 1426. — Verhalten von Carvon und Santalol im Tierkörper (Hildebrandt) 1426.

Lymphagoge Wrkg. u. Gallenabsonderung (Ellinger) 756. — Eisengehalt d. Hühnereies (Hartung) 949. — B. von Glykogen aus Kohlehydraten bei Ascaris (Weinland u. Ritter) 1221. — B. d. Giftes in d. Ohrspeigeldrüse d. Vipera aspis (Launoy) 1269. — Natürliche Färbung der Schmetterlingsseide (Levrat und Conte) 1366.

Verminderung d. Giftigkeit d. Strychnins durch Kolloide (Hatcher) 228. — Einw. des Lecithins auf die Entwickelung des Skelettes u. Nervengewebes (Desgrez u. Zaky) 292. — Hämolytische Wrkg. des Cobragiftes (Calmette) 292. — Physiol. Wrkg. reduzierter Pyrrolderivv. (Tunnicliffe u. Rosenheim) 390. — Immunität neugeborener Salamandra maculata gegen Arsen (Harnack) 462. — Phosphorvergiftung u. Wrkg. d. Terpentinöls auf d. resorbierten Phosphor (Plavec) 463. — Verhalten d. Kohlenoxydnickels im Tierkörper (Vahlen) 463. — Verschiedenheit v. Leuchtgas- u. Kohlenoxydvergiftung (Ferchland u. Vahlen) 463. — Wrkg. d. Tetramethyl- u. Äthylammoniumjodide (Jacobj u. Hagenberg) 463. — Einflufs d. Cholins auf d. Drüsenausscheidungen (Desgrez) 530. — Verhalten in d. Magen eingeführter Harnsäure im Organismus (Salkowski) 657. — Durch Papayotin u. Lab erzeugte Albumosenniederschläge (Koagulosen u. Plasteïne) (Kurajeff) 810. — Best. d. Pepsinwirkung (Spriggs) 847. Trypsin u. Erepsin (Cohnheim) 847. — Schicksal der Rhodanate im tierischen Organismus (Pollak) 848. — Ricinimmunität (Jacoby) 1007. — Zeitgesetz des Fibrinferments (Fuld) 1007. — Physiol. u. toxikologische Wrkgg. v. Tellurverbb. (Mead u Gies) 1065. — Ausscheidung v. Kynurensäure (Gies) 1066. — Physiol. Wrkg. einiger Bestandteile des Hopfens (Farkas) 1066. — Physiol. Wrkg. des Kaffeeöles (Erdmann) 1067. — Besitzen die flüchtigen Bestandteile von Thee u. Kaffee eine Wrkg. auf die Respiration d. Menschen? (Lehmann u. Rohrer) 1067. — Spez. Blutveränderungen nach Harninjektionen (Schattenfroh) 1068. — Wrkg. des Erepsins u. Darmsaftes auf Toxine u. Abrin (Sieber u. Schumoff-Simonowski) 1143. — Wrkg. anorganischer Substanzen auf Protisten (Goldberger) 1221. — Wrkg. des Lichtes auf die Giftigkeit d. Eosins (Ledoux-Lebard) 1222. — Der chemische Demarkationsstrom in toxikologischer Beziehung (Henze) 1333. — Antagonisten d. Curarins (Rothberger) 1334. — Verwertbarkeit eines Delphininpräparates an Stelle d. Curare in der muskelphysiologischen Technik (Lohmann) 1334. — Hämolyse (Schur) 1367. — Ursache der Einw. verdichteter und verdünnter Luft auf die Tierkörper (Aron) 1367.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Kasten für Bodenuntersuchungen (Thiele) 1427. — Neuer Zählapp. für Plattenkulturen (Thiele) 1427.

Krystallinische Ausscheidungen in Nährböden (Eschbaum) 293. — Bildg. des Pyocyanolysins unter verchiedenen Bedingungen (Loew u. Kozai) 391. — Erhöhung d. Schmelzpunktes der Gelatine durch Formalinzusatz (Hildebrandt) 463. — Keimapp. zur Erhaltung konstanter Feuchtigkeit im Keimbette (Grevillius) 658. — Einfl. d. Substrates auf d. anaerobe Atmung d. Schimmelpilze (Kostytschew) 706. — Chem. Reizmittel (Ono) 1068.

Fehlerquelle beim Nachw. der Diastasen (Pozzi-Escot) 142. — Milchsäurefermente u. Käsereifung (v. Freudenreich) 142. — Reduktase aus japanischem Koji (Pozzi-Escot) 142. — Alkoholhefe aus Mucor (Winkler) 391. — Enzyme der japan. Sakehefe (Takahashi) 391. — Theorie d. Gärung (Richter) 391. — Inaktivität d. Lipase (Kastle) 392. — Abhängigkeit d. Assimilationsthätigkeit der Hefe v. verschiedenen äufseren Einflüssen (Bokorny) 464. 707. — B. v. H_2S bei der Alkoholgärung (Pozzi-Escot) 464. — Mikroorganismen in ihrer Anwendung auf chem. Umsetzungen (Delbrück) 530. — Begriff d. Trypsins (Salkowski) 658. — Die Kinasen d. Mikroben (Delezenne) 658. — Vergärungsgrad (Delbrück) 707. — Herst. v. Dauerhefe mittels Aceton (Buchner u. Rapp) 708. — Invertin d. Hefe (Bokorny) 708. — Wrkg. d. alkoh. Gärung auf Typhusbacillen (Bodin u. Pailheret) 709. — Inaktivität d. Oberhefen (Gillot) 811. — Kinase im Schlangengift (Delezenne) 811. — Antiurease (Moll) 812. — Hefegummi und Invertin (Oshima) 906. — Eiweifsspaltende Wrkg. d. Gifte (Launoy) 907. — Katalase (Loew) 1068. — Malzdiastase (Ling u. Davis) 1223. — Alkoholgärung d. indischen Feigenmostes mittels Hefen, die an Fluornatrium gewöhnt sind (Ulpiani u. Sarcoli) 1334 — Pektingärung (Goyaud) 1334. — Bakteriolog. Unterss. über Mehlteiggärung (Holliger) 1335. — Gärungen (Fischer) 1427. — V. v. Glykogen bei Hefen (Henneberg) 1515. — Äufsere Bedingungen d. Fermentwrkgg., verglichen mit denen der Protoplasmafunktionen (Bokorny) 1516.

Alinitbakterien (Heinze) 142. — Bodenbakteriol. Studien (Remy) 143. 392. — Stickstoffsammelnde Bakterien (Gerlach u. Vogel) 143. — Anhäufung von Bact. urex (Beijerinck) 144. — Ein aus dem Murex bradatus isolierter pathogener Mikroorganismus (Galeotti u. Zardo) 144. — Veränderungen d. Sekretionen eines pathogenen Mikroben (Charrin u. Guillemont) 144. — Mikrobiolog. und chem. Unters. der aëroben Flachsröste (Hauman) 293. — Aërobe Gärungen des Düngers (Dupont) 294. — Aminosäuren als Nährstoffe für niedere Pflanzen (Emmerling) 294. — Nitrifikationsmikroben (Omelianski) 392. 465. 710. — Saure Gärung v. Rübenschnitzeln (Epstein) 898. — Assimilation d. freien Stickstoffs durch Bakterien (Beijerinck und Van Delden 464. — Widerstand des Saccharomyces (Alliot) 465. — Kultur v. Anaëroben im Reagenzglase (Omelianski) 530. — Einfl. d. Sulfocyansäure auf d. Vegetation des Aspergillus niger (Fernbach) 581. — Die bei der Herst. von Gärfutter wirkenden Ursachen (Babcock u. Russell) 709. — Clostridium Pastorianum, seine Morphologie u. seine Eigenschaften als Buttersäureferment (Winogradsky) 709. — Hausschwamm (v. Tubeuf) 710. — Bakteriologische Unterss. von Jodoformverbandstoffen (Thomann) 812. — Tetanustoxin (Dongier u. Lesage) 813. — Stickstoffgewinnung und Eiweifsbildung der Schimmelpilze (Czapek) 1068. 1428. — Unterss. über d. Reifung v. Weichkäsen (Epstein) 1069. — Reduzierende Wrkgg. der Bakterien (Cathcart u. Hahn) 1070. Bakterien d. Milchleiter d. Kühe (Gorini) 1223. — Einw. des Traubenzuckers auf verschiedene Lebensäufserungen d. Staphylococcus pyogenes (Kayser) 1223. — Mechanismus der Agglutination (Joos) 1335. — Biochemie d. Holzpilze (Schorstein) 1428.

Bekämpfung des Mehltaues u. des Oidiums (Guillon) 659. — Hirsebrand (Hecke) 813. — Best. der wachstumhemmenden Dosis für Stoffe, die als Mittel gegen Schimmelpilze in Betracht kommen (Malenković) 1429.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Fällung von Fe, Mn und Al durch Einw. von Bakterien (Jackson) 145. — Trinkwasserreinigung mittels Brom (Engels) 145.

Beschickung v. Oxydationsbetten bei der biolog. Klärverf. in England (Eschenbrenner) 69. — Kanalisation v. Birmingham (O'Shanghnessy) 146. — Nachbehandlung der Frankfurter Abwässer (Freund u. Uhlfelder) 898.

Desodorisierung von Chlor (Formenti) 69. — App. zur chem. und bakteriol. Untersuchung der Luft (Chattaway u. Wharton) 813. — Schädliche Gase im gewerblichen Betriebe (Rambousek) 1516.

Kreolin (Baroni) 531. — Bakterizide Wrkg. d. Äthylalkohols (Weigl) 1070. — Bakterizide Wrkg. d. Seifen (Konrádi) 1070. — Bakterizide Wirkung von Blutserum und Blutplasma (Pettersson) 1071. —

Desinfektion von Tierhaaren mittels Wasserdampf (Proskauer und Conrady) 1269.

Vork. löslicher Antimonverbb. in Kleidungsstoffen (Lehmann) 1071.

Anormale Milch (Wauters) 70. — Konservierung der Milch mittels Wasserstoffsuperoxyd (Rosam) 394. — Spez. Gew. u. prozentischer Wassergehalt des Milchplasmas (Nisius) 532. — Schwankungen des Phosphorsäuregehaltes der Milch (Bordas u. de Raczkowski) 756. — Zus. der Milch (Richmond) 814. — Bittere Milch u. Käse (Harrison) 950. — Milchverhältnisse in Tonking (Dubois) 950. — Bakterielles Verhalten d. Milch bei Boraxzusatz (Richter) 1071. — Lüftung der Milch (Marshall) 1269. — Fadenziehendwerden des Brotes (Tillmans) 1336. — Fadenziehend und schleimigwerden der Milch (Tillmans) 1336. — Sterilisation d. Milch (Niederstadt) 1477.

Butteruntersuchung (Kickton) 70. — Margarinefrage (Utz) 756. — Einflufs von Schimmel auf die chem. Zus. v. Garin u. Butter (Crampton) 814. — Kokosfetthaltige Margarine (Beythien und Strauss) 1144.

Einw. milchsaurer Fll. auf Kupfer (Siegfeld) 394. — Bestandteile des Emmenthaler Käses (Winterstein und Thöny) 950. — Relative Menge der flüchtigen Säuren von Schafkäse (Scala) 1337. — Einfl. niedriger Temperaturen auf die Käsereifung (v. Freudenreich) 1478.

Ausgefrorenes Bier (Braun) 532. — Eine durch den Bacillus Lindneri hervorgerufene Infektion (Schwackhöfer) 1517.

Entstehung d. Böcksers d. Weine (Wortmann) 757. — Konzentration d. Weine (Baudoin u. Schribaux) 757. — Kunstwein (Svoboda) 757. — Borsäuregehalt d. Weines (Schaffer) 1270. — Gipsen d. Weines (Alberti) 1270. — Mangan in Weinrückständen (Alessi) 1517.

Chemie d. Whisky (Schidrowitz) 533.

Glykogenrk. b. Fleisch (Tonzig) 758. — Untersuchung eines neuen Dauerwurstsalzes „Borolin“ und eines Dauerwurstgewürzes (Günther) 1072. — Wrkg. d. Einlegens von Fleisch in verschiedene Salze (Kuschel) 1072.

Hygienische Bedeutung des Zinns, insbesondere in Konserven (Lehmann) 1270.

Prüfung des Mehles auf Backfähigkeit (Barth) 70. — Zustand der Stärke in frischem u. altem Brot (Lindet) 394. — Hygienische Untersuchungen über Mehl und Brot (Lehmann) 1072.

Zeïn als Nährstoff (Szumowski) 1144. — Analyse des Backwerks (Balland) 1478.

Gekalkter Pfeffer (Kreis) 395. — Paprikaanalysen (Beythien) 1144. — Künstlicher Pfeffer in Körnern (Bimbi) 1271. — Untersuchungen über Paprika (Szigeti) 1337. — Zus. von „Speziol“ (Volpino) 1517.

Theeuntersuchungen (Beythien) 71. — Kakaoöle (Clayton) 758. — Klimatische Einfl. auf die chem. Zus. verschiedener Äpfelsorten 758. — Chinesischer Reis (Browne) 951. — Geniefsbarmachen v. Kakifrüchten (Sawamura) 1338. — Verderben v. Hühnereiern durch Aufbewahrung in Holzasche (Svoboda) 1478.

Ber. d. chem. Untersuchungsamtes der Stadt Altona f. die Zeit v. 1/4.—31/12. 1900 u. f. 1901 (Reinsch) 71. — Nachw. d. künstl. Färbung v. Wurst (Reinsch) 79. — Fälschungen in Amerika (Jenkins) 395. 1478. — Fälschungen in d. Schweiz (Schaffer) 395; (Kreis) 1479. — Verfälschung von Kreidekäse (Grimaldi) 533.

Verfälschtes türkisch. Wachs (Dieterich) 396.

VIII. Medizinische Chemie.

Diagnose d. Pentosurie (Bial) 295. — Eigenschaften u. Natur der Mischungen von Toxinen u. Antitoxinen (Danysz) 295. — Kieselsäure (Schulz) 295. — Glykocyamin u. Glykocyamidin (Nicola) 296. — Sterilisation v. Catgut (Debuchy) 296. — Indicanhidrosis (Amann) 465. — Die Harnsäure lösende Eigenschaft d. Pyridins (Bräutigam) 466. — Indoxyl-, Phenol- und Glucuronsäureausscheidung beim Phloridzindiabetes (Mayer) 466. — Minimaler Stickstoffumsatz bei perniciöser Anämie (Bernert u. v. Steyskal) 466. — Pfeilgifte aus Deutsch-Ostafrika (Brieger u. Disselhorst) 467. — Fällungsvorgänge (Eisenberg) 952. — Nebennierendiabetes (Plum) 952. — Anwendung v. Neutralrot. Zur Unters. d. Phagocytose u. Blennorrhagie (Himmel) 1517. — Unters. d. Fl. einer Pankreasfistel (Murray u. Gies) 1517. — Darst. u. Aufbewahren v. künstlichem Serum (Paillard) 1518. — Hämolytische Eigenschaften v. Organextrakten (Korschun u. Morgenroth) 1518.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Bubimbirinde (Hartwich) 146. — Identitätsrk. des Pilocarpinum hydrochloricum (Helch) 146. — Cerium oxalicum medicinale (Drossbach) 147. — Mineralkermes (Feist) 147. — Prüfung von Codeïnum phosphoricum (Ludewig) 147. — Wirksames primäres Glykosid d. Frangularinde (Aweng) 147. — Darstellung eines Hämatinprod. (Sollmann) 229. — Arsenik im Glycerin (Bougault) 467. — Cerium oxalicum medicinale (Böhm) 467. — Phosphorölfrage (Stich) 467. — Akonitingehalt von Akonitpräparaten (Ecalle) 468. — Pepsinpräparate (Petit) 468; (Thibault) 468. — Siccole (Wilmans) 468. 534. — Pharmakologische Mitteilungen (Boorsma) 469. — Substanzen d. Filixsäuregruppe (Straub) 469. — Extractum Filicis (Kraft) 533. — Zitronensaft mit Schalenaroma (Boes) 534. — Pharmakodynamische Eigenschaften aromatischer Semicarbazide (Lumière, Lumière u. Chevrottier) 659. — Identitätsrk. des Apomorphins (Wangerin) 660. — Pilocarpinnachweis u. Apomorphinreaktion (Wangerin) 660. 1009. — Ggw. v. As in Glycerin (Barthe) 759. — Sterilisation v. Magnesiumcitratlsg. (Watson) 759. — Zucker u. Syrupus simplex (Yvon) 759. — Nachweis v. Bombaymacis (Schindler) 849. — Neutrales Chininhydrobromid (Hesse) 953. — Studie über Chinawein (Yvon) 953. 1271. — Vergleichende Unterss. über Aspirin Beyer u. Acetylsalicylsäure Heyden (Utz) 953. — Das vermeintliche Oxyjodgallat d. Wismuts (Thibault) 954. — Wertbestimmung d. Canthariden (Dieterich) 954. — Wertbest. d. Digitalisblätter (Ziegenbein) 1008. — Drogen aus Deutsch-Ostafrika (Schaer) 1145. — Persisches Opium (Siedler) 1145. — Veränderlichkeit d. alkoh. Tinkturen (Firbas) 1145. — Liquor Aluminii acetici (Hartung) 1386. 1519; (Schmatolla) 1386. — Herst. eines Eisenmanganpeptonats (Jungclaussen) 1387. — Herst. u. Eigenschaften einer dialysierten Eisenflüssigkeit (Jungclaussen) 1519. — Rotes Quecksilberoxyd auf nassem Wege (Dufau) 1519. — Darst. u. Aufbewahrung von Äther pro narcosi (Stollé) 1520. — Extrakte aus roter Chinarinde (Warin) 1520.

Neue Arzneimittel 148. 229. 471. 535. 660. 760. 849. 955. 1010. 1146. 1272. 1520. Antimorphin Fromme (Fischer u. Fendler) 659. — Gallogen, ein neues Darmadstringens (Engelbrecht) 659. — Mikrosol (Fendler) 661. — Antimorphin (Fromme) 760. — Bismutose (Reinhardt) 760. — Anästhetica (Goldschmidt) 954. — Diosmal (Runge) 1010. — Antimorphin Fromme (Mörner) 1146. — Magnesium- und zinksuperoxydhaltige Präparate (Homeyer) 1146. — Aristochin, Mesotan, Helmitol u. Theocin (Eichengrün) 1387. — Butylchloralantipyrin (Calderato) 1387. — Theocin (Boehringer & Söhne) 1520. — Unterss. neuer Arzneimittel, Desinfektionsmittel u. Mittel d. Krankenpflege (Aufrecht) 1521.

X. Agrikulturchemie.

Aschenbestandteile d. Pflanzen (Tollens) 1073.

Ammoniakgehalt d. Meteorwässer u. d. Blutregen (Casali) 760.

Bis zu welchem Grade soll d. Boden gekalkt werden (Furuta) 396. — Ca-Faktor für verschiedene Gewächse (Loew) 396. — Einw. d. Ca- u. Mg-Gehalts auf d. Entw. v. Pflanzen (Aso) 396. — Ca-Gehalt phanerogamer Parasiten (Aso) 397. — Nitrifikation verschiedener Böden (Withers u. Fraps) 397. — Bodenproben (Leather) 398. 535. — Lösliche Phosphate d. Bodens (Schloesing fils) 398. — Best. d. Benetzungswärme d. Ackerbodens (Mitscherlich) 761. — Veränderung d. Moorbodens durch mehrjährige Kultur u. Düngung (v. Feilitzen) 761. — Drei Dopplerite verschiedener Herkunft u. Entstehungsart (Immendorff) 907. — Denitrifikation (Vorhees) 1073. — Ggw. v. Kalk als Dolomit in kultivierten Böden (Phipson) 1073. — Beziehungen d. Landwirtschaft zu Bakterien u. Fermenten (Wiley) 1338. — Untersuchungen über die Ackererde (Schloesing) 1388.

Martellin (Boes) 398. — Abfälle d. Ammoniaksodafabrikation als Dünger (Grimm) 761. — Wirkungswert d. Stallmiststickstoffes u. seine analytische Best. (Pfeiffer u. Lemmermann) 761. — Verwendung v. ammoniakhaltigen Düngemitteln in Kalkböden (Giustiniani) 762. — Wrkg. d. Salpeter- u. Ammoniakstickstoffs (Gerlach) 762. — Frankfurter Pudrette (Wagner) 763. — Schwefelsaures Ammoniak als Kopfdünger für Wintergetreide (Kirchner) 763. — Welchen Einfl. übt eine Beigabe v. Stroh, Torf, Kuhkot u. s. w. auf d. Wrkg. d. Salpeterstickstoffes aus (Gerlach) 763. — Wert d. neuen $40^0/_0$ igen Kalidüngsalzes gegenüber d. Kainit (Märcker u. Schneidewind) 763. — Verwendbarkeit v. Calciumcarbidrückständen in d. Landwirtschaft (Gerlach) 764. — Wrkg. d. im Tiefstalle u. auf d. Hofe gelagerten Düngers (Gerlach) 764. — Düngungsversuche mit $40^0/_0$ igem Kalidüngesalze zu Kartoffeln auf Hochmoorboden (Tacke) 908. — Verss. d. königl. bayer. Moorkulturanstalt über d. Wrkg. d. Kalidüngemittel auf Hochmoor (Baumann) 908. — Wirksamkeit d. Pudrette auf Sandboden (Tacke) 908. — Selbstentzündbarkeit d. Torfstreu (Tacke) 909. — Felddüngungsverss. mit Melasseschlempedünger (Svoboda) 1074. — Wrkg. d. festen Bestandteile im Stalldünger (Gerlach) 1147. — Zur Frage d. Müllbeseitigung mit spezieller Berücksichtigung d. landwirtschaftlichen Verwertung (Thiesing) 1147. — Einw. d. Phosphorsäure u. Kalium enthaltenden Düngemittel auf kultivierte Pflanzen (Lumia) 1338. — Behandlung d. Stallmistes mit Kalk (Reitmair) 1339. — Umwandlung d. Calciumsuperphosphats im Boden (Sutherst) 1339. — Agrikulturchemische Untersuchungen über Ligara (Gabbrielli) 1388.

Fertilisierungsvermögen d. Bohne (de Cillis) 398. 909. — Vegetationsverss. über d. Wrkg. d. Kalkerde u. Magnesia (Ulbricht) 398. — Der Kastanienbaumhumus od. „pulesco“ (Linari) 535. — Zuckerrübe als Verbesserer feuchter Böden (Myers) 535. — Düngungsverss. mit schwefelsaurem Ammoniak (Kloepfer) 764. — Einfl. d. Bodenfeuchtigkeit auf d. Wirksamkeit d. Knochenmehlphosphorsäure (v. Seelhorst) 764. — Düngungsverss. mit Kali zu Zuckerrüben im Jahre 1900 (Aumann) 765. — Kali- u. Phosphorsäuredüngungsverss. zu Gerste (Remy u. Neumann) 765. — Wrkg. d. schwefelsauren Ammoniaks auf d. Nachfrucht (Kloepfer) 765. — Einfl. d. Kalkgehalts d. Bodens auf Leguminosen (Schulze) 766. — Freiland- u. Gefäfsversuche zur Prüfung d. Wertes verschiedener Kalidünger (Schulze) 766. — Maximalertrag bei bestimmten quantitativen Verhältnissen zwischen Kalk u. Magnesia im Boden (Loew) 766. — Kultur d. gelben Lupine (Dehérain u. Demoussy) 1074. — Nährstoffaufnahme d. Weizens (Adorján) 1075. — Ausnutzung d. Mineralsubstanzen durch gepfropfte Pflanzen (Daniel u. Thomas) 1147. — Einfl. d. in d. Pflanzen in geringen Mengen enthaltenen Mineralstoffe auf d. Pflanzenwachstum (Mazé) 1147.

Corozanufs (Formenti) 536. — Stroh als Futtermittel (Lehmann) 1388.

Schweinefütterungsverss. mit Fischfuttermehl, Maiskeimölkuchen u. Weizenkleie (Klein) 399. — Fütterungsversuche mit „Marsdenfutter“ (v. Czadek, Dafert, Kornauth) 766. — Ernährung v. Milchkühen und Beziehungen d. Milchfettes zum Futter (Jordan, Jenter u. Fuller) 767. — Einw. v. Kolafutterstoff auf Milchkühe (Hagemann) 768. — Proteïnarme Fütterung (Lehmann) 768. — Fütterungsversuch mit Milchmelasse u. Peptonfutter (Hansen) 1388. — Kälbermilch (Hittcher) 1389. — Verfütterung v. Torfmelasse an Pferde (Grandeau u. Alekan) 1389.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Krystallw. u. Wassergehalt d. Zeolithmineralien (Hamberg) 149. — Pseudomorphose v. Magnetit u. Rutil nach Ilmenit (Pelikan) 604. — Isomorphismus (Sommerfeldt) 815.

Einfache rationale Indizes u. fl. Krystalle (Viola) 399. — Flüssige Krystalle (Lehmann) 816. — Rotnickelkies (Sachs) 850. — Krokoitkrystalle v. Tasmanien (van Name) 1521.

Bulgarische Mineralien (Kovář) 149. — Chem.-mineralog. Mitteilungen (Kovář)

150. — Uranpecherz v. Sanct Joachimsthal (Janda) 150. — Ein d. Voglit ähnliches Uranmineral (Antipoff) 151. — Ein zweiter Scheelitkrystall aus d. Maderanerthal (Schmidt) 151. — Verhältnisse d. Glaubersalzausscheidung im Karabugas (Kurnakoff) 151. — Natürl. Zinkoxyd aus d. Olkuschsk'schen Gruben in Polen (Antipoff) 152. — Analyse italienischer Bauxite (Formenti) 230. — Seligmannit (Baumhauer) 400. — V. v. Greenockit auf Calcit (Cornwall) 400. — Brunsvigit (Fromme) 604. — Künstliche Darst. v. Pinnoit (Van't Hoff u. Bruni) 661. — Anthophyllit (Friedel) 662. — Grandidierit, ein neues Mineral (Lacroix) 662. — Mineralien aus Casal di Pari (de Angelis d'Ossat) 662. — Prehnit (Rimatori) 662. — Asbest (Möllmann) 711. — Hussakit (Xenotim) (Rösler) 817. — Mineral. Mitteilungen (Zimányi) 817. — Silberchabasit u. Silberanalcim (Steiger) 818. 909. — Platingehalt im norwegischen Nickelerz (Vogt) 850. — Melanterit v. Falun (Edgren) 850. — Feldspaturalitisierung der Natronthonerdepyroxene (Franchi) 850. — Nephelin u. andere Syenite in Ontario (Coleman) 851. — Bildg. d. Aragonits aus wss. Lsg. (Warth) 852. — Koenenit (Rinne) 852. — Malencoserpentin u. seine Asbeste auf Alp Quadrato bei Poschiavo (Bodmer-Beder) 852. — Arsensulfurit (Rinne) 853. — Guarinit (Zambonini) 853. — Natronpyroxen aus d. Gegend v. Oropa (Zambonini) 854. — Zeolithe d. Umgegend Roms (Zambonini) 854. — Magnesit in Griechenland (Zengelis) 909. — Einschlüsse im Kieslager d. Rammelsbergs (Bergeat) 910. — Kupfererzlager v. Amolanas (Endter) 910. — Zinnobervorkommen am Monte Amiata (Spirek) 910. — Alunit-Jarositgruppe v. Mineralien (Hillebrand u. Penfield) 955. — Korund u. graphitischer Hessonit v. Barkhamsted (Emerson) 956. — Apatit von Minot (Wolff u. Palache) 1010. — Thoritmineralien (Schilling) 1010. — Dolerophanit als Hüttenprod. (Strandmark) 1011. — Leonit aus Leopoldshall (Strandmark) 1011. — Nickel im Nickelpyrrhotit v. Sudbury in Canada (Dixon) 1148. — Verwachsung v. Nemaphyllit u. Dolomit (Focke) 1148. — Identität v. Kolenati's „Tantalit" mit d. Magnetit im Granit v. Wiesenberg (Neuwirth) 1149. — Salze v. Kaluss (Köchlin) 1149. — Künstliche Darst. v. Kaliborit (Van't Hoff) 1479. — Trachit vom Monte Amiata in Toscana (Sturli) 1479. — Chrysoberyll v. Ceylon (Liffa) 1521. — Natronsalpeter in Californien (Ochsenius) 1521. — Schmelzpunkte u. Ausscheidungsfolge v. Mineralien (Meyerhoffer) 1521. — Löslichkeit d. Eisenerze in Fluorwasserstoffsäure (Zalinski) 1522. — V. v. Kakoxen am Taunusrande (Wittich u. Neumann) 1522.

Geologische Chemie.

Beaumont, Ölfeld (Hill) 855. — Entstehung d. Graphitlagerstätten (Kretschmer) 910.

Struktur v. Cliftonit (Davison) 230. — Vork. v. Uranophan in Georgia (Watson) 230. — Sandkrystalle (Barbour) 400. — Trappgänge auf d. Orkneyinseln (Flett) 401. — Chem. Zus. und d. Genesis d. Monzonigesteine (Doelter) 604. 605. — Sodalithaugitsyenit (Hibsch) 605. — Blasenzüge aus d. Melaphr (Wittich) 606. — Einschlüsse d. Granits v. Flamanville (Becke) 606. — Mariupolit (Morozewicz) 607. — Niederhessische Basalte (Trenzen) 711. — Gold in Niederländisch-Ostindien (Liebenam) 855. — Führer zur Aufsuchung u. Ausbeutung d. Goldes in Französisch-Guyana (Levat) 856. — Geologische Einteilung d. Petroleumfelder Rumäniens (Mrazec) 856. — Asphaltfelsen in Texas (Harper) 911. — Eklogite d. Aiguilles rouges (Joukowsky) 956. — Kedabekit (Fedorow) 957. — Perknit (Turner) 957. — Der Vulkan Etinde in Kamerun u. seine Gesteine (Esch) 1011. — Eruptivgesteine bei Gleichenberg (Sigmund) 1011. — Systematik d. Eruptivgesteine (Loewinson-Lessing) 1149.

Naphta aus d. Ferghanagebiet (Charitschkoff) 152. — Italienisches Petroleum (Balbiano) 402. — Farbstoffe d. Zeichnungen d. Grotte Font-de-Gaume (Moissan) 403. — Phenole aus Schieferöl (Gray) 608. — Sandalinaöl (Phipson) 608. — Metallcarbide (Moissan) 957.

Zus. v. Salzseen in d. Krim (Kurnakoff) 152. — Salzreiche Quellen in Indien (Leather) 230. 608. — Eisenhaltige Gipsthermen v. Vals im Lugnetz (Nussberger) 402. — D. der Oceanwässer (Thoulet u. Chevallier) 403. — Alkalische Wässer aus d. unteren grünen Sandstein (Fisher) 608. — Thermen u. ihre geologischen Beziehungen (Rosenbusch) 608. — Hydrologie d. Sahara; Wasserpfütze v. Aïn-Taiba (Lahache) 1479.

Meteorstein, der am 15. Mai 1900 bei Felix Perry County, Alabama, fiel (Merrill) 403. — Einw. v. Kupfersulfat auf Eisenmeteorite (Farrington) 663.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Mafsfl. u. Urtitersubstanzen in d. Litteratur (Vanino u. Seitter) 72. — Best. des Wassergehaltes in festen Körpern und Lsgg. (Hoffmann) 152. — Fraktionierte Dest. als Methode d. quantitativen Analyse (Young u. Fortey) 153. — Schmelzpunktbest. (Gascard) 297. — Einstellung d. spez. Gewichte (Schmatolla) 472. — Schmelpunktbest. in Fetten u. Wachsarten (Jachzel) 472. — Berechnung des spez. Gew. v. Mischungen (Hasse) 663. 818. — Filtrierpapier als Fehlerquelle (Mansier) 768. 769. — Densimetrische Zuckerbest. (Lohnstein) 1075. — Best. des Alkohols (Levi) 1389; (Schmatolla) 1389. — Kaliumverluste bei der Veraschung (Woy) 1429.

Apparate.

Diffusionsapp. zur Wertbest. der Rüben (Stiepel) 153. — Best. v. Kohlenstoff in Eisen u. Stahl (Westhoff) 154. — App. zur Best. des Chlors durch Titration (Marc) 297. — App. für elektroanalyt. Zwecke (Hanaman) 298. — Natrometer (Démichel) 298. — App. für Wasseranalyse (Thomas u. Hall) 472. — App. zur Best. v. As (Dowzard) 474. — Bürettenschwimmer (Diethelm) 474. — Dephlegmator für Kjeldahl's Destillationen (Lovett) 474. — Elektroden für Elektroanalyse (Neumann) 474. — Abänderung des Wiborghkolbens zur Schwefelbest. (Goeckel u. Wolff) 537. — Definition von chem. Mefsinstrumenten (Goeckel) 537. — Modifizierter Soxhlet'scher App. (Schüle) 537. — App. zum Auffangen v. Wasserproben (Dié) 608. — Mafsanalytische Apparate (Krýz) 1011. — Neuer App. für d. Wasseranalyse (Woodman) 1075. — Gewichtsbestimmungen v. kleinen Massen (Salvioni) 1150. — App. z. Best. d. Farben v. WW. (Burgess) 1340. — Modifikation d. Stereometers v. Say (Mameli und Sanna) 1429. — Best. des spezifischen Gewichts mittels Aräometer (Heim) 1430. — Best. d. Verdampfbarkeit schwerer Mineralöle (Holde) 1430. — Platinierte Aluminiumgeräte (Gawalowski) 1522. — Rationelle Folge von Siebnummern d. zu agrikulturchemischen und technischen Untersuchungszwecken dienenden Siebsätze (Mayer) 1522.

Reagenzien.

Unters. silberhaltigen Bleiglanzes (Coppalle) 769. — Anwendbarkeit d. Hydroxylaminu. Hydrazinsalze in d. qualitativen Analyse (Knoevenagel und Ebler) 1150. — Darst. v. Sublimatpapier (Fleury) 1340.

Elementaranalyse.

Selbsthätige Regulierung d. Kohlensäureoder Stickstoffentw. bei Verbrennungen (Deiglmayr) 154. — Trockenabsorptionsröhren für organ. Elementaranalysen (Schaposchnikoff) 475. — Fraktionierte Verbrennung v. H, C u. O u. Isopentan (Charitschkoff) 609. — Neue Methode d. Elementaranalyse (Thibault u. Vournasos) 1012. — Vereinfachte Elementaranalyse (Dennstedt) 1340.

Heizwertbestimmungen.

Die chem. Zus. u. d. Heizwert d. Kohlen Ungarns (v. Konek) 1430. — Best. v. C in Metallen (Jervis) 1430. — Heizwert d. Steinkohle (Goutal) 1076.

Gasanalyse.

Best. d. diastatischen Kraft (Mohr) 154. — Unters. v. Grubenwettern (Androwsky) 1340. — Analyse der atmosphärischen Luft (Rebuffat) 1390. — Best. v. CO u. CO_2 in verdorbener Luft (Jean) 1431. — Best. eines Gasbestandteils durch Flüssigkeitsmessung (Wohl) 1522. — Best. eines Gasbestandteils durch Druckmessung (Wohl) 1523.

Bodenanalyse.

Best. v. H_2SO_4 in Böden (Williams) 609 — Analyse d. Bodens (Corradi) 1340.

Wasseranalyse.

Ammoniakbest. in Wässern (Emmerling) 298. — Best. d. organischen N in den Wässern (Causse) 475. — Mineralquellen (Grünhut) 475. — Bakteriologische Analyse der Trinkwässer (Bordas) 537. — Griefs'sche Rk. (Pagnini) 770. — Titration d. Sauerstoffs mit Indigo u. Hydrosulfitlsg. (Wangerin u. Vorländer) 818. — Phosphate in natürlichen Wässern (Woodman) 819. — Wasseranalysen (Leperré) 819. — W. aus durch Typhoide

verunreinigten Quellen (Rideal) 819. — Best. des Kalkes u. d. Magnesia in W. (Grittner) 857. — Best. d. Salpetersäure in W. (Woy) 958. — Reduktionsvermögen natürlicher Wässer (Winkler) 958. — Kritisches über d. physikalische Analyse der Mineralquellen (Roloff) 1152. — Maſsanalytische Best. der Salpetersäure im Trinkwasser (Schmatolla) 1152. — Best. v. Sulfat im Trinkwasser (Rossi) 1272. — Wasseranalysen (Weems) 1431.

Elektroanalyse.

Erkennung d. Endes einer elektrolytischen Analyse (Dauvé) 1431. — Metallätzen mittels d. elektrischen Stromes (Sirks) 1431. — App. z. Waschen bei d. Elektroanalyse ohne Stromunterbrechung (Dauvé) 1524.

Maſsanalyse.

Jodeosin als Indikator (Glücksmann) 476. 538. — Titration v. freiem Alkali bei Ggw. v. Nitriten (Arndt) 712. — Darst. titrierter H_2SO_4-Lsgg. durch Elektrolyse (Dauvé) 770. — Theorie d. maſsanalytischen Indikatoren (Glücksmann) 819. — Volumetrische Best. von Schwefelsäure (Nikaido) 820. — Calciumcarbonat in d. Sättigungsanalyse (Schmatolla) 857. — Neuer Indikator (Simon) 959. — Einheitliche Titersubstanzen (Wagner) 960. — Gasometrische Methode der Alkalimetrie (Riegler) 960. — Titrieren mit Phenolphtaleïn in alkoh. Lsg. (Hirsch) 1013. — Genauigkeit jodometrischer Bestimmungen (Pinnow) 1153. 1340. — Titrimetrische Best. v. Hydrazin u. die Verwendung v. Hydrazinsulfat zur Titerstellung d. Jodlsg. (Stollé) 1340. — Herst. v. Normallsgg. nach d. Volumgewicht (Küster u. Siedler) 1432. — Elektrolyse v. Kupfersulfat als Grundlage d. Acidimetrie (Lange) 1524. — Titerstellung d. Kaliumpermanganats mit oxalsauren Salzen (Rüst) 1524.

Mikroskopische Analyse.

Mikrochem. Analyse v. Alkaloiden (Surre) 476. — Mikrochem. Nachw. d. Zuckers (Senft) 663. — Chemismus u. Technik d. Weigert'schen Elastinfärbung (Fischer) 1390.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Best. d. in W. gelösten Sauerstoffs (Naylor) 155. — Best. d. Schwefels in festen Brennmaterialien (Alessi) 1524.

Analyse v. rohem Schwefel (Carpenter) 476. — Nachw. v. Schwefelwasserstoff (Ganassini) 476. — Anw. v. Persulfaten in d. Analyse (Dakin) 477. — Best. d. Gesamtschwefels in Brennstoffen (Antony) 609. — Best. d. Schwefels in d. Steinkohle (Reitlinger) 610. — Best. geringer Mengen H_2S in Gas (Dibdin u. Grimwood) 610. — Best. v. Schwefel in Kohle (Stoddart) 1076. — Bestimmung der Alkalis in sodahaltigen Sulfitlaugen (Schwartz) 1153. — Jodometrie der schwefligen S. (Rupp) 1432. — Volumetrische Best. der Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen (Gawalowski) 1524.

Zers. v. Se- u. Te-Verbb. durch Schimmel (Rosenheim) 231. — Maſsanalytische Best. d. Selens (Friedrich) 857. — Selenige S. bei d. Marsh'schen Arsenprobe (Schindelmeiser) 960. — Quantitative Best. d. Tellurs (Frerichs) 1153. — Gewichtsanalytische Best. d. Tellurs mit unterphosphoriger Säure (Gutbier) 1341.

Best. d. Perchlorats in Salpeter (Dupré) 477. — Chlorkalkanalyse (Vanino) 1342. — Spektroskopischer Nachweis v. Chlor, Brom u. Jod in kleinen Mengen (Panaotovic) 1342.

Nachweis v. Jod u. Brom in Ggw. von Hyposulfiten (Leuba) 770. — Best. von Bromsäure durch Einw. v. arseniger S. (Gooch u Blake) 1272.

Rk. zwischen KJ und Merkurichlorid (de Koninck u. Lebrun) 72. — Maſsanalytische Best. v. Jod in Ggw. v. Cl und Br (Thomas) 73. — Best. löslicher Jodide (Richard) 1273. — Mutterlaugen von d. Darst. d. Jodoforms u. d. Dijododithymols (Roques u. Gerngroſs) 1342.

Quantitative Best. d. Fluors (Graf zu Leiningen-Westerburg) 1273. — Nachweis v. Fluor im Wein (Tusini) 1390.

Best. von Nitraten in W. (Trotman und Peters) 155. — Kjeldahl'sche Methode zur Best. v. N (Law) 477. — Nachweis d. Salpetersäure (Leuba) 538.

Best. der Phosphorsäure in den Thomasschlacken (Aschman) 155. — Best. der Superphosphate (Legrand) 156. — Analyse d. Natriumnitrits (Vaubel) 477. — Fällung d. Phosphorsäure durch Ammonmolybdat (Leuba) 538. — Phosphornachweis bei Terpentinölmedikation (Stich) 538. — Titrimetrische Best. d. Doppelphosphate von Ammonium mit Kadmium, Kobalt, Mangan und Zink (Dakin) 538. — Ammoniumdoppelphosphate in d. Analyse (Austin) 713. 1343. — Best. d. Phosphorsäure (César) 820. — Best. d. Gesamtphosphorsäure in Thomasschlacken (Aschman) 912. — Seltener Fall von Phosphornachweis (Schindelmeiser) 961. — Ursache d. Zer-

störung d. Platintiegel bei Phosphatanalysen (Heraeus) 1018. — Volumetrische Methode zur Best. v. Phosphorsäure in Düngemitteln (Emery) 1076. — Best. v. Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat (Baxter) 1842. — Best. d. citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasphosphatmehlen nach der Molybdänmethode (Neubauer) 1432. — Jodometrie v. phosphoriger S. u. Phosphortrihalogeniden (Rupp u. Finck) 1432.

Trennung v. As, Sb u. Sn (Lang, Carson u. Mackintosh) 231. — Arsenbestimmung (Richardson) 539; (Murphy) 713. — Arsenniederschlag (Ackroyd) 589. — Kolorimetrische Best. d. arsenigen S. (Mai) 714. — Löslichkeit d. Sulfide d. As, Sb u. Sn (Lang u. Carson) 821. — Aufschliefsung arsen-, eisen- u. bleireiner Subst. mit konz. Schwefelsäure (Nissenson u. Crotogino) 912. — Quantitative Best. geringer Arsenmengen (Mörner) 961. — Nachweis v. Arsen u. Selen in Schwefel (Steel) 1014. — Best. geringer Mengen Arsen in Bier etc. (Thomson) 1274. — Zurückhaltung v. Arsen durch Eisen bei d. Marsh'schen Methode (Parsons u. Stewart) 1390. — Vervollkommnung des Marsh'schen App. (Gautier) 1433. — Stannochlorid (de Jong) 1525.

Unters. einer Legierung v. Sb, Sn u. Cu (Pontio) 298.

Graphit in Erzen (Stillwell) 231.

Best. d. Cyanwasserstoffs (Archetti) 298. — Nachw. v. Cyanwasserstoffsäure in Ggw. v. Sulfocyansäure (Preiss) 1077.

Schneller Nachw. v. Borsäure in Leberwürsten etc. (Riechelmann u. Leuscher) 298.

Aufschliefsung d. Silikate durch Borsäureanhydrid u. Best. d. Fluors im Kryolith (Weber) 858. — Analyse v. Carborundum (Goetzl) 1154.

Metalle.

Best. v. Metallspuren in Nahrungs- u. Genufsmitteln durch Elektrolyse (Medicus) 912.

Ammonium dithiocarbonicum als Reagens auf Metalle (Siemssen) 299.

Abkürzung d. Kalibestimmung (Sjollema) 1391.

Volumetrische Best. v. Natriumphosphat u. -arseniat (Dudderidge u. Hill) 821. — Best. von NaCl in Seifen (Warnes) 1274.

Best. d. Thalliums (Thomas) 156.

Probeentnahme v. Calciumcarbid (Odernheimer) 714. — Best. v. Kalk u. Kalkhydrat im Mörtel (Maynard) 962. — Jodometrie d. Superoxyde v. Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium und Natrium (Rupp) 962. — Best. d. Schwefelcalciums in d. Knochenkohle (Rössing) 1525.

Kontrolle d. Baryumsulfidfabrikation (Coppalle) 770.

Trennung d. Beryllerde (Wyrouboff) 610.

Aromat. Basen als Fällungsmittel für seltene Erdmetalle (Jefferson) 478. — Fällungs- u. Trennungsmethode für Thorerde (Kolb) 610. — Trennung d. Thors v. Cer, Lanthan und Didym (Metzger) 1891.

Analyse d. Eisens (Bischoff) 611. 1343. — Anwendung der Eschka'schen Methode auf Roheisen (Stehmann) 612. — Eisenanalyse (Dougherty) 664. — Kolben z. Bestimmung d. Kohlenstoffs in Eisen u. Stahl (Kleine) 714. — Quantitative Best. d. Eisens (Seiler u. Verda) 859. — Quantitative Trennung d. Zirkons vom Eisen (Gutbier und Hüller) 913. — Photometrische Bestimmung v. Eisen (Hinds und Cullum) 1077. — Analyse des Eisens (Naske) 1343. — Best. d. Eisens in natürlichen Wässern (Winkler) 1343. — Quantitative Trennung des Eisens von Zirkon und d. Superoxyd des Zirkons (Geisow u. Horkheimer) 1343. — Best. d. Berliner Blaues in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse (Lührig) 1433.

Die beim Abfiltrieren von Schwefelzink entstehenden Trübungen (Mühlhäuser) 665. — Kadmiumgehalt d. Zinkerze (Biewend) 821. — Best. d. Zinks (de Koninck u. Graudry) 822. — Quantitative Trennung von Zink u. Kobalt (Rosenheim u. Huldschinsky) 913. — Best. des Metalls im Zinkstaub (de Koninck u. Grandry) 1434.

Quantitative Trennungen durch Persulfate in saurer Lsg. (Dittrich u. Hassel) 1274. — Trennung d. Mn v. Co u. Ni (Pozzi-Escot) 1344.

Rose's Methode zur Trennung von Kobalt u. Nickel (Taylor) 232. — Kobaltprobe (Danziger) 478. 914. 1157.

Bleibest. in Pilz-Ofenschlacken (Svoboda) 1434. — Amerikanische Weichbleibleche (Mühlhaeuser) 714. — Volumetrische Best. von Bleisalzen (Cowley u. Catford) 823.

Elektroanalyse d. Quecksilbers (Bindschedler) 73. — Quecksilberbest. im Harne (Bardach) 73. — Mafsanalytische Best. von Quecksilber, sowie Quecksilber u. Silber (Rupp und Krauss) 156. — Unters. von Hydrargyrum jodatum flavum auf freies Quecksilber (Enell) 299. — Elektrolytische Trennung v. Hg u. Cu (Spare u. Smith) 479. — Hg-Verlust bei toxikologen Analysen (Pierpaoli) 914. — Nachweis von Quecksilber in Käse u. Fleisch (Ottelli) 1275.

Best. d. Kupfers in Ggw. v. Wismut, An-

timon, Zinn und Arsen (Van Name) 74. — Maſsanalytische Best. d. Kupfers mit Jodkalium (Litterscheid) 74. — Volum. Best. von Kupfer (Parr) 479. — Best. von Kupfer durch Permanganat (Guess) 823.

Elektrolytische Best. d. Wismuts (Brenack) 74. — Jodometrische Best. von Wismut als Chromat (Rupp u. Schaumann) 1344.

Volum. Best. von Molybdän (Brakes) 479.

Best. von Vanadin (Cormimboeuf) 539. — Fällung von Ammoniumvanadat durch Salmiak (Gooch u. Gilbert) 963. 1154. — Fällung von Ammoniumvanadat durch Chlorammonium (Rosenheim) 1154.

Technische Zinnbestimmungsmethode, besonders in Pinkbädern (Geisel) 299. — Best. von Zinn u. dessen Trennung von Antimon (Ratner) 1014.

Mikrometrische Unterss. d. Goldmineralien (Guerreau) 715.

Best. von Platin, Gold und Silber in Legierungen (Richards) 1014.

Analyse organischer Verbindungen.

Orientierende Wirkung d. Lichtes auf d. Sublimat bei d. Sublimation an d. Sonne (Raikow) 1392.

Reagenzien.

Reagens auf Ozon (Chlopin) 157. — Kolloidales Gold als Reagens (Zsigmondy) 963.

Reaktionen.

Farbenrk. d. Thiophens (Kreis) 157. — Halphen'sche Rk. auf Baumwollsamenöl (Utz) 157. — Farbenrkk. d. roten Blutkörperchen d. diabetischen Blutes (Le Goff) 299. — Rk. auf Zuckerarten mit o-Nitrophenylpropiolsäure (Arnold und Behrens) 232. — Farbenrk. d. Santonins im Harn (Crouzel) 300. — Neue Rk. d. Cholesterins (Hirschsohn) 479. — Qualitative Rkk., welche d. reduzierenden u. oxydierenden Diastasen eigen sind (Pozzi-Escot) 540. — Rk. d. Chinins u. Chinidins (Hirschsohn) 540. — Farbenrkk. fetter Öle (Kreis) 1154. 1392. — Modifikation der Huppert'schen Gallenfarbstoffrk. (Nakayama) 1154. — Halphen'sche Rk. u. ihr Wert für Butteruntersuchungen (Sjollema u. Tulleken) 1275. — Arnold's Guajakprobe zur Unterscheidung roher v. gekochter Milch (Weber) 1344.

Prüfung.

Jodzahlbest. mittels Jodmonochlorideisessiglsg. (Wijs) 158. — Essigsäureprobe für Terpentinöl (Squire u. Caines) 232. — Eisessigprobe für Terpentinöl (Alcock) 480. — Prüfung v. Hühnereiweiſs (Boes) 480. — Best. d. Verunreinigungen des Anthracens (Behrens) 540. — Nitrocelluloseprobe (Robertson) 540. — Cholinprobe zur Beurteilung des Kognaks (Struve) 541. — Prüfung weingeistiger Fll. auf Methylalkohol (Schoorl) 963. — Prüfung auf Mannose (Storer) 1155. — Lakmusprobe f. Milch (Richmond) 1276. — Prüfung farbloser organischer Verbb. auf Lichtempfindlichkeit (Pinnow) 1345.

Nachweis.

Nachweis v. Gelatine in Konfitüren (Desmoulière) 300. — Nachweis d. Stickstoffes v. Pyrrolverbb. (Kehrer) 480. — Nachweis v. mineral. u. organ. Verunreinigungen in Hartharzen (Hertkorn) 480. — Nachweis v. Salicylsäure in Nahrungsmitteln (Taffe) 480. — Nachweis organ. Farbstoffe auf spektroskopischem Wege (Formánek) 481. 1223. — Nachweis v. Holzstoff in Zellstoff (Hertkorn) 481. — Pentosen im Harn (Kraft) 482. — Mikrochem. Nachweis v. Alkylaminen 541. — Nachweis v. Saccharin in d. Milch (Formenti) 541. — Pilocarpinnachweis u. Apomorphinrkk. (Helch) 963. — Nachweis d. fetten Öles u. seine Bildung besonders in d. Olive (Hartwich u. Uhlmann) 1015. — Nachweis d. Citronensäure im Weine (Schindler) 1016. — Kolorimetrisches Verfahren z. Nachweis sehr geringer Zuckermengen (Ventre) 1155. — Nachweis v. Fruchtzucker in menschlichen Körpersäften (Neuberg u. Strauss) 1156. — Formaldehydreaktion (Manget u. Marion) 1276. — Welmans'sche Rk. z. Nachweise v. Pflanzenfetten u. ihre Modifikation d. Geuther (Utz) 1276. — Nachweis v. Tropäolin in Eierteigwaren (Brebeck) 1434.

Quantitative Bestimmungen.

Maſsanalytische Best. d. Thymols (Zdarek) 75. — Zus. u. volum. Best. v. Natriummethylarseniat (Adrian u. Trillat) 75. — Zus. u. Best. d. Natriummethylarseniats (Adrian u. Trillat) 300. — Best. d. Glycerins (Chaumeil) 483. — Quantitative Best. d. Anthranilsäuremethylesters in ätherischen Ölen (Hesse u. Zeitschel) 483. — Best. von Guanidin (Vozárik) 484. — Analyse d. Gase durch Verbrennung (Hempel) 542. — Jodometrie d. Rhodanwasserstoffs (Rupp u. Schied) 542; (Thiel) 1016. — Quantitative Analyse d. Glykogens (Pflüger) 542. — Jodometrie v. Ferro- u. Ferricyaniden (Rupp u. Schiedt) 543. — Best. d. Albuminoid- u. Proteïdammoniaks (Winkler) 544. — Trennung d. Brucins v. Strychnin (Lyons) 665. —

Jodometrie d. Rhodanwasserstoffs (Thiel) 1016. — Verfälschung v. Lavendelöl m. Salicylsäure (Weber) 1016. — Quantitative Best. d. Glykogens (Salkowski) 1156. — Verhalten d. Glykogenes in siedender Kalilauge (Pflüger) 1157. — Best. d. Alkohols in verdünnten Lsgg. (Argenson) 1276. — Organ. As in d. Therapie (d'Emilio jun.) 1277. — Quantitative Best. v. Acidalbumin in Verdauungsgemischen (Hawk u. Gies) 1277. — Alkoholbestimmung (Hasse) 1346. — Anwendung d. Polarisation z. Bestimmung d. Weinsäure (Kenrick, E. B. und F. B.) 1393. — Best. der Citronensäure in den Handelscitraten (Oliveri) 1393. — Eisessig (Squire u. Caines) 1434. — Best. d. Glycerins durch Jodsäure bei Ggw. v. Schwefelsäure (Bernard) 1525. — Titration d. Pepsine (Macquaire) 1525.

Best. d. Pentosen u. Pentosane (Kröber u. Rimbach) 76. — Best. v. Laktose in Milch (Patein) 300. — Polarisation v. Früchten, Gelées, Obst u. Honig (Tolman) 484. — Zuckerbest. (Schumann) 484. — Best. d. Rohrzuckers in gezuckerten Früchten (Schmidt) 1017. — Zuckerbestimmung (Schmidt) 1017. — Kapillaritätskonstanten d. Zuckerlsgg. (Démichel) 1018. — Best. d. Pentosen u. Pentosane (Tollens) 1157. — Best. d. reduzierenden Zuckers in Sirupen (Tervooren) 1346. — Quantitative Trennung v. Maltose u. Laktose (Boyden) 1394.

Einfl. d. Fütterung v. Rohrzucker u. Stärkesirup auf d. Beschaffenheit d. Honigs (v. Raumer) 715. — Honiguntersuchung (Racine) 823.

Best. des Lecithins in der Milch (Bordas u. de Raczkowski) 484. 1018. 1526. — Fettbest. in Milch nach Prof. Dr. Wollny (Hals u. Gregg) 545. — Nachweis v. Milchverfälschungen (Kirsten) 546. — Analyse d. Milch (Quesneville) 824. — App. z. Milchanalyse (Macdougald) 824. — Einfl. d. Abrahmung auf d. Bestandteile d. Milch (Bordas u. de Raczkowski) 824. — Fettbestimmungsapp. für Milch (Manget u. Marion) 869. — Natriumdicarbonat in d. Milch (Manget u. Marion) 869. — Nitro-Acidbutyrometrie (Gerber u. Wieske) 963. — Zus. d. Milchfettes (Kirsten) 1157. — Best. d. Menge d. durch Lab gefüllten Caseïns (Lindet) 1346.

Klagenfurter „Kochbutter" (Svoboda) 825. — Fluoride als Butterkonservierungsmittel (Hehner, O. u. Ch. W.) 301. — Schnelle Best. v. Bors. in Butter (Richmond u. Harrison) 302. — Best. d. löslichen Säuren d. Butter (Vandam) 485. — Zus. u. Beschaffenheit d. Butterfettes (Behrend u. Wolfs) 770. — Trennung d. Butter v. Margarine etc. (Deguide) 1526.

Analyse v. Leberthran (Trotman u. Peters) 158. — Best. d. Jodzahl (Kitt) 302. — Best. v. Mineralölen in Mischung mit fetten Ölen (Young u. Baker) 665. — Surrogat für Kakaobutter (Malacarne) 771. — Best. d. Borsäure in Margarine (Beythien) 860. — Untersuchung d. Kakaobutter (Utz) 1158.

Analyse d. Seifen (Telle) 772.

Abscheidung d. Cholesterine aus d. Fetten (Ritter) 665. — Nachweis d. Sesamöles (Utz) 666. — Brechungsindex v. Salatöl (Tolman u. Munson) 826. — Hexabromide v. Glyceriden u. Fettsäuren (Walker u. Warburton) 826. — Öl d. roten Hollunderbeere (Byers u. Hopkins) 826. — Belfield'sche Probe (Hehner) 827. — Bestimmung d. Öles in d. Oliven (Pouget) 914. — Unters. v. Leberthran (Utz) 964. — Ölbestimmung in Leinsamen (Goetzl) 1158. — Erdnufsöl (Schnell) 1346.

Verunreinigungskoëffizient v. Brantweinen (Cardoso-Pereira) 159.

Best. von SO_2 in gegorenen Getränken (Mathieu u. Billon) 546. 965. — Best. v. Weins. in d. Weinen (Magnier de la Source) 546. — Stummgemachte Moste u. Dessertweine (Cari-Mantrand) 772. 915. — Unters. d. Weinsteins u. d. Hefe (Carles) 772. — Chemische Beurteilung d. Weines (Grünhut) 965. — Süd- u. Süfsweine (Bein) 965. — Mitteilungen aus d. analytischen Praxis (Windisch) 1018. — Best. v. SO_2 im Wein (Mathieu) 1347.

Best. d. Bierextrakts (Ackermann u. Steinmann) 1019.

Zusatz mehlhaltiger Stoffe zur Wurst (Kohlmann) 302. — Best. eines Kartoffelmehlzusatzes zur Hefe (Soltsien) 303. — Hafermehlgehalt im Haferkakao (Peters) 303. — Nachw. v. Sandelholz in Kakao (Riechelmann u. Leuscher) 303. — Nachw. von Teerfarbstoffen in Eierteigwaren (Riechelmann u. Leuscher) 303. — Best. d. Handelswertes eines Mehles (Manget) 965. — Bestimmung d. Stärke (Gianturco) 966. — Best. d. Glutens im Mehl (Arpin) 1019. 1347.

Fraktionierte Oxydation mit Hilfe v. Indikatoren und Bestimmungsmethoden der Xanthinkörper (Niemilowicz) 304. — Jolles'sche quantitative Harnsäurebest. (Mátrai) 304. — Fehlerquellen in der Harnpurinbest. (André) 305. — Analyse des Harns (Taffe) 485. — Best. d. Harns. im Harn (Rudisch u. Boroschek) 486. — Best. d. Harnstoffs im Harn (Sallerin) 486. — Vork. u. Best. d. Oxals. im Harn (Autenrieth u. Barth) 547. — Jolle'sche quantitative Harnsäurebest. (Wogrinz)

666. — Kontrolle d. Blumenthal'schen Methode der Hippursäurebestimmung (Soetbeer) 666. — Mannit, Nitrate und Alkaloide im Harn (Dombrowski) 666. — Quantitative Best. d. Harnsäure im Harn (Richter) 716. — Quantitative Eiweifsbestimmung (Jolles) 772. 1224. 1528. — Chlorbest. im Harne (Bernard) 827. — Oxydation u. Best. v. Harnsäure u. Harnsäuresalzen (Tocher) 827. — Best. d. Eiweifssubstanzen im Harn (Bernard) 828. — Best. d. Xanthinkörper und der Harnsäure i. Harn (Gittelmacher-Wilenko) 860. — Quantitative Best. d. Harnsäure im Harn (Jolles) 860. 1395. — Best. d. Harnstoffs nach Folin (Arnold u. Mentzel) 861. — Quantitative Best. der Kohlehydrate im normalen Harn (Reinbold) 966. — Best. d. Säuregehalts v. Harn mittels Zuckerkalk (de Girard u. Vires) 1019. — Best. v. Kalk u. Magnesia im Harn (de Jager) 1158. — Klinische Methode zur Quecksilberbest. im Harn (Schumacher u. Jung) 1159. — Best. d. Eisens im Harn (Zickgraf) 1160. — Quantitative Best. des Harnstoffs im Harne (Folin) 1160. — Wert d. Beckmann'schen Gefrierpunktsbest. für d. Beurteilung d. Harns (Fuchs) 1278. — Best. d. stickstoffhaltigen Urinbestandteile mit Sublimat (Freund u. Fellner) 1484.

Titration des Indigos mit Hydrosulfit (Wangerin u. Vorländer) 159. — Best. d. Indigotins auf geküpten Faserstoffen (Binz u. Rung) 233. — Nachw. v. Teerfarbstoffen in eingemachten Früchten (Riechelmann u. Leuscher) 805. — Indigofälschung (Quantin) 547.

Best. der Alkaloide im Brechnufsextrakt (Hébert) 967. — Wertbest. der Ipecacuanhawurzel (Frerichs und de Fuentes Tapis) 967. — Opium (Dohme) 1278. — Opiumprüfung (Stevens) 1278. 1528. — Theobrominbest. im Kakao (Welmans) 1395. — Quantitative Best. d. Caffeïns (Katz) 1526. — Unters. von Belladonnablättern (Puckner) 1527. — Best. des Opiums (Reichard) 1528.

Analyse v. Gerbstoffen (Reed) 159. — Best. d. Kastanienextraktes in Mischung mit Eichenextrakt (Jean) 1278. — Best. des Tannins (Crouzel) 1347. — Volumetrische Best. des Tannins (Thompson) 1395.

Bitterstoff u. Aroma des Hopfens (Remy) 1279.

Quantitative Best. v. Kolophonium neben Fettss. in Seifen, Fetten, Ceresin etc. (Holde u. Marcusson) 233. — Aus der analyt. Praxis (Marckwald u. Frank) 1435.

Best. d. Diastasen (Alliot u. Pozzi-Escot) 305. — Darmsteine medicamentösen Ursprungs (Patein und Brouant) 805. — Formaldehydbestimmung (Pfaff) 716. — Pflaumenmus (Woy) 773. — Analyse d. „Kaki-Sibu" (Pozzi-Escot) 828. — Best. von Mineralöl in Harzöl (Walker und Robertshaw) 828. — Eigelb in Nahrungsmitteln (Bein) 968. — Malzanalyse (Ling) 1020. — Best. des spez. Gewichts des Wachses (Mastbaum) 1021. — Quantitative Best. d. Eiweifskörper im Blute (Jolles) 772. 1224.

Gerichtliche Analyse.

Van Deen'sche Blutprobe (Vitali) 487. — Best. v. Blutflecken durch Serum (Ogier u. Herscher) 547. — Osmotischer Druck u. spezifische elektrische Leitfähigkeit des Blutes bei der gerichtsärztlichen Diagnose des Ertrinkungstodes und bei der Fäulnis (Carrara) 1435.

Technische Analyse.

Anw. d. Pentosanbest. auf verschiedene vegetabilische Stoffe u. Materialien der Papierfabrikation (Kröber u. Rimbach) 76. — Untersuchung v. Leim u. Gelatine (Müller) 76. — Analyse von Kautschukwaren (Mayer) 77. — Bestimmung v. Paraffinen in Petroleumrückständen (Richardson) 160. — Probenahme von Holzstoff (Thörner) 160. — Technische Untersuchung v. Leim (Clayton) 160. — Probenahme z. Rauchgasanalyse (Freundlich) 161. — Technische Analyse von Mennige (Szterkhers) 305. — Analyse der Hochofen- u. Generatorgase (Wencelius) 306. — Schornsteingase (Isaachsen) 306. — Untersuchung der Grubenwetter (Schreiber) 487. — Kjeldahl'sche Methode (Parker) 548. — Unters. schwarzgefärbter Baumwolle (Whittaker) 548. — Analyse des Lithopons (Coffignier) 829. 1294. — Best. d. Flüssigkeitsgrades von Schmierölen (Zega) 829. — Feuerprobe auf Kupfer (Heath) 829. — Viskosität v. Schmierölen (Kissling) 861. — Best. d. Berliner Blaues in ausgebrauchten Gasreinigungsmassen (Schwartz) 1021. — Cementanalyse (Young u. Baker) 1078. — Best. d. Bitumens in bituminösen Gesteinen (Marckwald u. Frank) 1161. — Chemische Untersuchung des Gichtstaubes (Schneider) 1161. — Bestimmungsmethoden der Guttapercha (Marckwald u. Frank) 1224. — Best. d. Wassergehaltes im Teer (Becker) 1279. — Ermittelung d. Flamm- und Brennpunktes v. Schmierölen (Kissling) 1279. — Best. des Wassergehaltes im Teer (Senger) 1435. — Anwendung d. Destillation mit überhitztem Dampf z. Analyse der Schmieröle (Lecocq) 1436. — Untersuchung schwarz gefärbter Baumwolle (Neurath) 1436.

XIII. Technische Chemie und Patente.

Allgemeines.

Wrkgg. d. Alkoholzolls auf d. chem. Industrie (Silberrad) 487. — Metallgewinnung mittels Calciumcarbids (Neumann) 717. — Reaktionsgleichung bei d. Calciumcarbidreduktion (von Kügelgen) 1224; (Neumann) 1224. — Technische Reduktions- und Oxydationsprozesse (Bodländer) 1367. — Rohwertberechnung einzelner Bestandteile zusammengesetzter Rohmaterialien (Neumann) 1480.

Apparate.

Abfüllltrichter Reform (Junkers) 308. — Selbstthätige Anregung d. Rückkrystallisation v. Salzen (Mücke) 316*. — Der Ventilator im Schwefelsäurebetriebe (Mühlhäuser) 403. — Verflüssigung der Luft (d'Arsonval) 488. 717; (Cailletet) 488; (Claude) 488. — Herstellung einer Platinelektrode (Heraeus) 489*. — Öfen zum Abrösten von Schwefelkies (Haeussermann) 830. — Verdampfer u. Verkocher mit Aufsauggefäſs (Heckmann) 917*. — Sicherheitsvorrichtung an Ozonapparaten mit Wasserkühlung (Siemens & Halske) 974*. — Linsenkühler „Kypke" (Kypke) 1161. — Schwefelsäurekonzentrationsapparat (Webb u. Webbs Patents lim.) 1437*. — Verfahren z. Erhöhen d. Kälteerzeugung i. Luftverflüssigungsapparaten (Tripler) 1437*. — Glasspritzrad für die Essigfabrikation (Frings) 1480. — Verwendung von Exhaustoren in d. chem. Industrie (Plath) 1480.

Bergbau.

Bergbau in der Provinz Avellino (Paris) 717.

Elektrochemie.

Träger für katalytische Substanzen (Badische) 78*. — Zirkulationseinrichtung an elektrolytischen App. (Haas u. Oettel) 78*. — Elektrochem. Entzinnung der Weiſsblechabfälle (Mennicke) 161. 307. — Metallgewinnung a. Erzen (Frasch) 175*. Darst. v. gepreſstem Sauerstoff- u. Wasserstoffgas (Westphal) 1349*. — Poröse Körper, insbesondere Diaphragmen (Combes u. Bigot) 1437*. — Beseitigung der durch elektrische Entladungen in d. Luft erzeugten Stickstoffdioxyddämpfe (Siemens u. Co.) 1486*.

Technologie des Wassers.

Wasser- und Abwässerreinigung.

Reinigung des Trinkwassers durch Ozon (Van't Hoff) 667. — Verhalten d. Chlormagnesiums im Dampfkessel (Ost) 968. — Verhalten von Salzlösungen gegen Kupfer und Eisen bei Anwesenheit von Kupfer (Ost) 970. — Kesselsteinbildung u. deren Verhinderung (Jorissen) 1078. — Reinigung v. Trinkwasser (Guichard) 1225. — Reinigung v. Trinkwasser durch Ozon (Sugg und Vandevelde) 1225. — Biologisches Verfahren zur Abwässerreinigung (Thumm) 1280. — Reinigung v. Silicium u. Magnesium enthaltenden W. (Rebuffat) 1347. — Chem. Zus. von Abwasser (Weems, Brown und Myers) 1480. — Verhalten v. Chlormagnesium im Dampfkessel (Feld) 1529.

Metalloide.

Erzeugung von Ozon (Swan u. Morris) 79*. — Wss. Wasserstoffsuperoxydlsg. aus Natriumsuperoxyd (Hulin) 79*. — Abscheidung v. Sauerstoff aus Luft (Timm) 235*. — Darst. v. Sauerstoff (Jaubert) 404. — Gewinnung v. Sauerstoff u. Stickstoff (Frank Billings Fell) 866*. — Darst. hochozonisierter Luft (Siemens u. Halske) 1082*.

Schweel- u. Destillationsgase (Erdmann) 79*. — Bleikammerprozeſs im Lichte d. physikalisch-chem. Theorien (Haagn) 307. 1480; (Lunge) 307. 1078; (Riedel) 838. — Darst. eisenfreier Schwefels. aus Schwefelsäureanhydrid (Badische) 410*. — Verdampfen von Schwefel (Campbell u. Yates) 412*. — Darst. v. Schwefelsäureanhydrid (Badische) 773*. — Absorption v. Schwefelsäureanhydrid (Badische) 774*. — Gewinnung hochkonzentrierter Schwefelsäure aus Kammer-, bezw. Gloversäure (Zarner) 917*. — Hochkonzentration von Säuren, insbesondere von Schwefelsäure (Kaufmann u. Co.) 1022*. — Gewinnung v. Schwefel aus Schwefelerzen durch feuerflüssige Elektrolyse (Swinburne) 1024*. — Reaktivierung v. Platinkontakt im Schwefelsäureanhydridkontaktprozeſs (Farbwerke) 1228*. — Darst. von Schwefelsäureanhydrid (Verein Chem. Fabriken in Mannheim und

Clemm) 1285*. — Gesetze v. chemischen Gleichgewicht u. d. Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Anwendung auf die Fabrikation d. Schwefelsäureanhydrids (Brode) 1348. — Darst. v. Thionylchlorid (Majert) 1437*. — Darst. v. Schwefelsäureanhydrid durch die Kontaktwrkg. v. Eisenoxyd (Lunge u. Pollitt) 1480.
Elektrolytische Darst. v. Chloraten u. Perchloraten (Lederlin) 1849*. — Darst. v. Natriumsulfat u. konzentriertem Chlorwasserstoffgas (Oehler) 1350*.
Gewinnung v. Brom aus bromhaltigen Endlaugen (Mehns) 1083*.
Elektrolyt. Darst. v. Hydroxylamin (Boehringer u. Söhne) 318*. — Gewinnung d. basischen, stickstoffhaltigen Bestandteile aus feuchten Gasgemischen (Kollrepp u. Wohl) 974*. — Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak (Feldmann) 1168*. — Gewinnung v. Ammoniak aus Seeschlick (Knublauch) 1438*.
Herst. antimonsaurer Alkalien (Rickmann) 974*.
Blaus., bezw. Cyanalkalien (Roeder u. Grünwald) 235*. — Bildung v. Calciumcarbid (Gin) 808. — Gemischte Carbide v. Mn u. Ca (Braune u. Lewes) 808. — Darst. v. Kohlens. neben Natriumbisulfit aus Natriumcarbonat (Howard) 410*. — Entdeckung d. künstlichen Graphits (Acheson) 549. — Bildungsweisen d. Diamanten (Ludwig) 667. — Darst. reiner Kohlensäure neben Natriumsulfit aus Natriumcarbonat (Howard) 1168*.
Direkte Gewinnung chemisch reiner Borsäure (Partheil u. Rose) 1286*.
Gewinnung von Cyanid aus cyanhaltigen Massen d. synthetischen Cyaniddarst. (Stafsfurter Chem. Fabr.) 490*.

Alkalien und Salze leichter Metalle.

Cyanide d. Alkalien (The British cyanides) 80*.
Verbesserungsfähige Theile d. Ammoniak-Sodaprozesses (Bradburn) 162. — Gewinnung v. nicht hygroskopischem Kochsalz (Forester) 866*. — Reinigung des mittels der bei Gärprozessen entwickelten Kohlensäure gefällten Natriumbicarbonats (Kusserow) 1370*.
Darst. v. Ätzalkalien auf elektrolyt. Wege (Brochet u. Ranson) 313*. — Zersetzung des bei der Pottaschedarstellung als Zwischenprodukt auftretenden Kaliummagnesiumcarbonats (Solvay-Werke) 1083*.
Gewinnung v. Ammoniak (Frank) 774*.
Abscheidung d. Sylvins (Speyerer u. Co.) 318*. — Gleichzeitige Darst. v. Natriumbichromat u. Natriumbicarbonat (Spence u. sons lim.) 613*. — Herstellung von Cyanalkalien (Roeder u. Grünwald) 833*. — Entdeckung d. Siliciumcarbids u. d. Graphits (Mühlhäuser) 862. — Verfahren, Karnallit auf natürlicher Lagerstätte zu lösen (Salzbergwerk Neu-Stafsfurt) 1349*.
Calciumsuperoxydhydrat (Jaubert) 168*. — Superoxyde der Erdalkali- u. Erdmetalle (Jaubert) 168*.
Darst. v. Barium- u. Strontiumoxyd (Frank) 1083*.
Löten von Aluminium (Sörensen) 176*. — Herst. reiner Thonerde aus Bauxit (Hall) 1350*.
Thoriummetall (Siemens u. Halske) 556*. — Elemente d. Ytteritgruppe (Siemens u. Halske) 1024*.

Glas- und Thonwaren.

Rotfärben v. Glas mittels Kohlenstoffs (Meurer) 492*. — Herst. teilweise od. ganz getrübter Gläser (Knöspel) 776*. — Überzüge auf Glas (Zsigmondy) 776*. Glas von geringer Löslichkeit (Barton) 1078.
Plastizität d. Thone (Rohland) 162.

Phosphate, Dünger.

Martinschlacken (Lecocq) 162.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Soldichte Siedesalztrockenflächen u. Solbehälter (Zabel) 236*. — Schmelze aus Hochofenschlacke, Kalk und Alkali (Loescher) 412*. — Calciumsulfoaluminate u. d. Zersetzung v. Konstruktionen in Cement (Rebuffat) 1297. — Brennen d. Portlandcements (Campbell) 1368. — Einfl. des Meereswassers auf Cement (Meyer) 1368. — Verhalten d. Magnesia in Portlandcementen (Glaessner) 1369. — Dicalciumsilikat im Portlandcement (Rebuffat) 1529. — Konstitution d. Cements (Rebuffat) 1529.
Einfl. d. Beschaffenheit d. Sandes auf d. Widerstandsfähigkeit d. Mörtels (Manzella) 308.

Salze schwerer Metalle.

Legierungen d. Metalle d. Eisengruppe mit Aluminium (Pruszkowski) 412*. — Auflösen aufgeglühten Chromoxyds (Weise) 774*.

Metallurgie.

Verarbeitung roher sulfidischer Erze (Kandsen) 835*. — Metallurgisches Reinigungsverfahren (Thofehrn u. Seine) 1481.

Aufbereitung.

Abröstung von Sulfiderz (Pape u. Witter) 175*. — Verhüttung v. Arsen, Antimon und Tellur haltenden Schwefelerzen (The Intractable Ore u. s. w.) 175*. — Aufschliefsung v. zink- u. bariumhaltigen Bleischlacken (Chem. Fabr. Marienhütte) 556*. — Verhüttung v. zusammengesetzt. Schwefelerzen (Kirkpatrick-Picard) 556*. — Magnetische Aufbereitung d. Mineralien (Hassreidter) 667. — Aufbereitung von Sulphureterzen (Froment) 830. — Röstverfahren z. Abscheidung v. Metallen aus Erzen (Pohlé u. Croasdale) 1168*. — Verfahren z. Abkürzung d. Röstzeit für sulfidische Mischerze (Clancy u. Marsland) 1168*. — Amalgamation goldhaltiger Erze, Schlämme etc. (Bretnacher) 1487*. — Auslaugen armer sulfidischer Nickelerze (Perron) 1488*. — Auslaugen v. Erzen (Boyer) 1488*. — Chlorierung v. Erzen u. Metallen (Atkins) 1488*.

Eisen.

Elektrolytische Darst. v. Eisen, Mangan od. Ferromangan (Simon) 82*. — Gehalt des Eisens an Calcium und Magnesium (Ledebur) 404. — Einfl. des Siliciums beim Glühfrischen (Ledebur) 668.

Krankheitserscheinungen in Eisen und Kupfer (Heyn) 1162.

Harter Werkstahl (Kern) 404. — Theorie d. Bessemerverfahrens (Fischer) 404. — Stahlschienen; Beziehungen zwischen Struktur u. Härte (Job) 549. 831. — Einfl. d. Glühens u. Abschreckens auf die Zugfestigkeit von Eisen u. Stahl (Brinell) 830. — Scheidung des beim Thomasprozefs fallenden Konverterauswurfes (Sieverts) 1285*.

Übrige unedle Metalle.

Rösten fluorhaltiger Blenden (Prost und Lecocq) 162. — Schwefelzink aus ammoniakalischen Zinklsgg. (Vita) 236*. — Zugutemachung schwer verhüttbarer Zinkerze (Borchers) 404. — Rösten zinkhaltiger sulfidischer Mischerze (Clancy u. Marsland) 835*. — Herst. einer Zinksulfatlsg. aus sulfidischen Mischerzen (Worsey u. Lancashire) 1024*. — Verhüttungsversuche m. schwerspathaltiger Zinkblende (Sander) 1079. — Herst. v. Chlorzinklaugen (Wesenfeld, Dicke & Co.) 1350*. — Bleiverflüchtigung beim Rösten bleihaltiger Zinkblenden (Sander) 1481. — Zinkdestillation unter gleichzeitiger Gewinnung v. Erdalkalisulfiden (Taquet) 1487*.

Elektrolytische Darst. v. Bleisuperoxyd (Chem. Fabr. Griesheim) 411*.

Elektrolytisch erzeugtes Schwefelkupfer (Rieder) 168. — Neuer Prozefs d. Kupfergewinnung auf nassem Wege (Kroupa) 549. — Herst. von Metallsulfaten aus Metallsulfiden (Meurer) 1024*. — Rkk. d. Ziervogelprozesses und seine Temperaturgrenzen (Bradford) 1348. — Überführung von Metallsulfiden in Sulfate durch Behandeln mit Ozon (Germot u. Fiévet) 1488*. — Verarbeitung v. Kupfer durch Elektrolyse (de Torrès y Quevedo) 1488*.

Metallurgie d. Nickels (Dürre) 1481.

Energiedichte d. Thermits (Goldschmidt) 549. — Aluminiumdarstellung (Haber) 862. — Reinigung von Aluminium auf elektrolytischem Wege (The Pittsburgh Reduction Comp.) 976*. — Erhöhung d. Zähigkeit, Dichte u. Festigkeit d. Aluminiums (Rübel) 1488*.

Aluminiumlegierung (Chapereau u. Mourlon) 835*. — Darst. von Thoriummetall (Siemens u. Halske) 835*.

Edle Metalle.

Trennung d. Edelmetalle v. Arsen, Antimon, Tellur etc. (Martino) 1235*.

Umkrystallisation v. Platin (Rosenhain) 863. — Platinierte Kontaktsubstanzen (Majert) 1022*.

Verarbeitung der Metalle.

Technische Verzinkung v. Eisen (Pawek) 309. — Löten v. Aluminiumgegenständen mittels einer Aluminiumzinklegierung (Lange) 492*. — Verzinnen v. Kupfer- u. Messinggegenständen (Kogel) 835*. Verzinken metallischer Gegenstände (Cowper-Coles & Co.) 836*. — Vergoldung v. Metallen (Göttig) 868*. — Elektrolytische Fällung u. Amalgamation v. Metallen (Henneberg u. Pape) 920*. — Herst. sehr dichter Metallniederschläge auf elektrolytischem Wege (Langbein & Co.) 920*. — Herst. eines Metallüberzuges auf Aluminium (Jäger) 976*. — Verfahren z. elektrolytischen Niederschlagen v. Zink (Mond) 1168*.

Zuckerfabrikation.

Abscheidung v. Eiweifsstoffen aus Säften auf elektrolyt. Wege (Aschermann) 316*. — Abscheidung eines Distronstiumsaccharats aus d. Laugen d. Strontianentzuckerungsbetriebes (Wolfmann) 405. — Filtration v. Grünsirupen (Andrlik, Staněk, Mysik, Zdvihal) 405. — Nährstoffverlust bei ausgelaugten Schnitzeln (Herzfeld) 915. — Prodd., welche bei d. Kjeldahlisation v. Zuckerfabrikssubstanzen entstehen (Andrlik) 915. — Wirkt milchsaur. Kalium melassebildend? (Ilmer) 915.

— Futtermittel aus Milch, Melasse und Kraftfuttermitteln (Swowoda u. Lilienthal) 920*. — Einw. hoher Hitzegrade auf d. Eiweißverdaulichkeit der Trockenschnitte (Strohmer) 971. — Regelung d. Übersättigung beim Krystallisieren von unreinen Zuckerlsgg. (Claassen) 1236*. — Reinigung von Bistrontiumsaccharat (Schofstag) 1288*. — Aminoammoniakwasser, gewonnen durch Destillation eingedickter Abfalllaugen v. d. Melasseentzuckerung (Andrlik) 1369. — Beseitigung od. Verwertung v. Abwässern d. Rohzuckerfabriken (Bayer) 1482. — Krystallisation d. Strontianhydrats aus braunen Entzuckerungslaugen (Wolfmann) 1482.

Kohlehydrate.

Löslichmachen v. Stärke (Société anonyme „Trust chimique") 836*.
Stärkesirupe (Hönig) 668.

Produkte der Gärung.

Eierkognak (Kickton) 309.
Hefewäsche mit schwefligsaurem Kalk (Mumme) 163. — Kontraktion d. Würze beim Abkühlen (Mohr) 405. — Arsengehalt d. Bieres (Petermann) 669. — Schweflige Säure d. Bieres (Jalowetz) 717. — Vergärung v. untergärigem Bier (Lapp) 865*. — Studien aus d. Mälzerei (Windisch u. Hasse) 1482. — Trübungen im Lagerbier verursachendes Stäbchenbakterium (Bacillus fasciformis) (Schönfeld u. Rommel) 1483.
Zus. eines durch Mycoderma vini veränderten Weines (Rocques) 309. — Einw. v. schwefliger S. auf Oxydase u. Farbstoff v. Rotwein (Bouffard) 406. — Weine aus sterilem Traubenmost (Rosenstiehl) 406. — Brechen d. Weines (Laborde) 549. — Vork. v. Salicyls. in Naturweinen (Windisch) 669. — Konzentration des Weines (Garrigou) 916. — Konzentration fll. Nahrungsmittel (Garrigou) 916.
Maschine z. Gewinnung v. Essiggeist aus Holzsägemehl (Schneider) 492*.
Chemie des Apfelmostes (Allen) 310. — Verw. d. Zuckerrohrhefen zur Gärung v. Apfelwein (Alliot) 406. — Herst. gärwirksamer steriler Dauerhefe mittels Aceton (Albert) 1285*.

Fette und Wachs.

Umwandlung der Öls. in feste Fettss. (Magnier, Brangier u. Tipier) 174*. — Oxydierte Öle (Lewkowitsch) 406. — Darst. schwefelhaltiger Jodfette (Farbenfabriken) 412*. — Winterhartes Cottonöl (Pollatschek) 550. — Reinigung v. Rohölen (Thiele, Parker u. Finke) 555*. — Gehalt natürlicher Fette und Öle an freien Fettsäuren (Schestakoff) 670. 863. Molekulargewicht d. unlöslichen Fettsäuren v. Fetten (Tortelli u. Pergami) 670. 863. — Türkisch-Rotöl u. Einw. konzentrierter Schwefelsäure auf Öle (Herbig) 1079. — Capocköl, Veränderung d. Molekulargewichtes d. festen Fettsäuren (Philippe) 1280.
Spez. Wärme v. Glycerin (Gill u. Miller) 550.
Einw. d. Bleichens auf Bienenwachs (Berg) 407.
Konsistenz von Mineralöl-Maschinenfetten (Kissling) 670.

Organische Präparate verschiedener Art.

Morphinäther (Merck) 80*. — p-Halogensubstituierte Oxyanthrachinone (Farbenfabriken) 80*. — Thioharnstoffe d. Benzol- u. Naphthalinreihe (Farbwerke) 80*. — 2-Amino-1-naphtylmethansulfos. (Badische) 81*. — Oxybenzylhaloide (Farbenfabriken) 81*. — Sulfoss. dialkylierter p-Amino-p'-oxydialphylamine (Anilinfarb- und Extraktfabrik) 81*. — Kondensationsprodd. aus p-Aminophenol. (Rudolph) 82*. — Metallorg. Verbb. d. Quecksilbers mit d. Sulfoss. d. Phenole u. Naphtole (Lumière) 82*. — Gemischte Aminoazoverbb. (A.-G. f. Anilinf.) 83*. — Alkalisalze d. durch alkalische Hydrolyse des Caseïns entstehenden Spaltungsprodukte (Kalle u. Co.) 169*. — Fettsäureanhydride (Keßler) 169*. — Für die Therapie u. Parfümerie benutzbare Ausgangsmaterialien (Moureu) 169*. — Neutrale Ester der Acetylphenylglycin-o-carbonsäure (Farbenfabriken) 169*. — p-Chlor-o-aminophenol-o-sulfosäure (Badische) 170*. — Verb. v. Hämoglobintannin mit Pepsinsalzsäure (Stern) 170*. — Abscheidung d. Guajakolsulfosäure (Hoffmann La Roche u. Co.) 236*. — Darst. v. o-Chlortoluolsg. (Ges. f. chem. Ind.) 313*. — Darst. von Alkylthioxanthinen (Boehringer u. Söhne) 314*. — Darst. von Brenzkatechinmonomethyl-, bezw. -monoäthylsulfosäure (Hoffmann, La Roche u. Co.) 314*. — Darst. von Dimethyl- u. Diäthylsulfat (Merck) 314*. — Darst. von ω-Cyanmethylanilin und dessen Derivv. (Badische) 315*. — Verb. von Guajakol, Zimmtsäure und Tannin (Nissel) 490*. — Darst. von Diacetylindoxyl (Vorländer und Drescher) 491*. — Darst. v. Pseudotropin (Merck) 491*. — Darst. v. Salicylsäure (Chem. Fabr. a.

Aktien, vorm. E. Schering) 492*. — Acetylencarbonsäureester (Moureu) 553*. — Chloral (Besson) 553*. — Isocyansäureester (Zimmer u. Co.) 553*. — 5-Amidoacetylanthranilsäure (Pertsch) 554*. — Ellagsäure (Heinemann) 554*. — Monoalkyläther d. 2,3-Dioxynaphtalins (Silberstern) 554*. — Alkylierung von Dialkylrhodaminen (Farbwerke) 555*. — Cellulosexanthogenat (Viscose Syndicate Lim.) 612*. — Jononderivv. (Haarmann und Reimer) 613*. — Halogenderivv d. β-Methylanthrachinons (Badische) 614*. — Ausscheidung d. Schwefekohlenstoffs und Thiophens aus Teeröldestillaten (Schwalbe) 834*. — Darst. tetraalkylierter Diamidobenzhydrole (Escherich und Moest) 834*. — Gewinnung von o-Toluolsulfamid (Farbwerke) 834*. — Einwirkung verschiedener Chromverbb. auf Gelatine (Namias) 864.—Dichinaalkaloidkohlensäureester (Zimmer & Co.) 866*. 867*. — Zinkgelatoseverbb. (Farbenfabriken) 866*. — Anthranilsäure (Farbwerke) 867*. — Nitro-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure (Farbenfabriken) 867*. — Salicylid (Hoffmann-La Roche & Co.) 867*. — Abscheidung d. Eiweifsstoffe des Blutes (Ballani) 868*. — β-Naphtol und dessen Derivv. (Badische) 868*. — Acetylchinin (Chem.-Fabr. von Heyden, A.-G.) 918*. — Mono- und dichlorierte Dinitronaphtaline (Pollak) 918*. — Darst. v. leicht löslichen caffëin- u. chininhaltigen Präparaten (Schröder u. Krämer) 975*. — Herstellung von Eiweifspräparaten aus Bruch (Lässig) 976*. — Agaricinsäuremonophenetidid (Riedel) 1022*. — Aloinderivate (Sell) 1022*. — Toluylaldehydsulfosäure (Gilliard, Monnet u. Cartier) 1083*. — Darst. v. Benzylphtalimiden (Tscherniac) 1084*. — Darst. v. Naphtacenchinonderivv. (Deichler u. Weizmann) 1085*. — Darst. d. neutralen Ester der Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure (von Heyden) 1086*. — Darst. von Phenylglycin (Farbwerke) 1086*. — Schwefelhaltige Jodfettsäuren (Farbenfabriken) 1086*. — Darst. von Benzylphtalimiden (Tscherniac) 1164*. — Darst. v. Isophoron (Farbwerke) 1164*. — Herst. von Aceton aus essigsauren Salzen (Meyer) 1164*. — Darst. des p-Nitrosocarbazols (Schott) 1165*. — Darst. eines Pyrimidinderiv. (Traube) 1165*. — Gewinnung v. reinem Caseïn aus entrahmter Milch (Hatmaker) 1168*. — Darst. v. haltbaren Jod- und Bromfetten (Merck) 1228*. — Darst. fester, wasserlöslicher Salze der Arsensäure mit Albumosen (Knoll & Co.) 1229*. — Darst. fester wasserlöslicher Salze d. Arsensäure m. Gelatosen (Knoll und Co.) 1229*. — Darst. v. Pyrimidinderivv. (Traube) 1229*. — Darst. von Verbb. d. Dimethylamidodimethylphenylpyrazolons m. Camphersäure (Farbwerke) 1229*. — Darst. von Tetraamidoanthrachinonsulfosäuren (Farbwerke) 1231* —. Darstellung v. 1,4-Diamidoanthrachinon (Farbenfabriken) 1232*. — Darst. fester wasserlöslicher Salze der Arsensäure m. Albumosen (Knoll u. Co.) 1286*. — Darst. von freier Phtalhydroxylaminsäure (Farbwerke) 1286*. — Herst. v. Doppelverbb. des Antimonlaktats mit Laktaten der Alkalien und Erdalkalien (A.-G. d. Revaler Chem.-Fabr. Richard Meyer) 1286*. — Herst. v. Acidylderivv. aromatischer Basen (Liebreich) 1350*. — Darst. v. Chloramidoresorcindialkyläthern (Badische) 1351*. — Darst. von Phenylglycin-o-carbonestersäuren (Badische) 1351*. — Darst. einer Cyklogeraniolanoxycarbonsäure (Farbwerke) 1371*. — Darst. von Benzoësäure und Phtalsäure (Basler Chem.-Fabrik) 1371*. — Darst. von Glykolsäurementhylester (Farbenfabriken) 1371*. — Darst. der Diamidochlorbenzylsulfosäure (Badische) 1372*. — Darst. von tertiären Basen d. Anthrachinonreihe (Farbenfabrik.) 1372*; 1375*. — Darst. gemischter Anhydride aus Salpetersäure u. Essigsäure (Pictet) 1438*. — Kondensationsprod. a. Anthrachinon-β-monosulfosäure und p-Toluidin (Farbenfabriken) 1438*. — Darst. einer Formaldehydcaseïnverb. (Doyen) 1439*. — Darst. v. Anthranilsäure (Farbwerke) 1439*. — Darst. von Nitrooxybenzylalkoholen (Farbenfabriken) 1439*. — Darst. von p-Chlor-o-amidosalicylsäure (Badische) 1439*. — Herst. v. Verbb. d. Caseïns mit Monocalciumphosphat (Hatmaker) 1439*. — Darst. eines wasserlöslichen Präparates a. Bromokoll (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabrikation) 1487*.

Desinfektion.

Verfahren, Bakterienprodd. mit Eiweißstoffen zu verbinden (Emmerich) 316*. — Darst. eines Anästhetikums (Fischer) 492*.

Herst. eines Desinfektionsmittels (Weyl) 1235*.

Nahrungsmittel.

Darst. von in Wasser leicht löslichen Alkalisalzen der Albumosen (Kalle & Co.) 491*. — Keimfreie, diastasereiche Nährpräparate aus Malzauszügen und Milch (Chem. Fabr. Helfenberg, A.-G.) 836*. — Konservieren von Fleisch (von Rom) 836*. — Nahrungsmittel aus Molke (von Mering) 836*. — Gewinnung von fett-

freiem Caseïn aus Magermilch (Mierisch und Eberhard) 1236*. — Herstellung haltbarer stickstofffreier Kunstbutter (Neudörfer und Klimont) 1236*.

Färberei.

Nachbehandlung von Kryogenschwarzausfärbungen (Badische) 78*.

Theorie des Färbeprozesses in der Indigoküpe (Binz und Rung) 408. — Theorie des Färbevorganges (Zacharias) 671. — Theorie d. Färbeprozesses (Wegscheider) 718. — Färbung der tierischen Faser durch saure Farbstoffe (Sisley) 1079. — Unters. von altrömischen Farben mit Hinsicht auf d. darin enthaltenen Bindemittel (Buchner) 1483. — Oxalsäure beim Ätzen des Indigos (Schaposchnikoff und Michireff) 1281.

Beizen, Waschen, Bleichen.

Ätzen mittels Hydrosulfiten (Badische) 489*. 1163*. — Verb. d. vierwertigen Titans u. seine Eigenschaften, besonders in Bezug auf d. Anwendung als Färbereibeize (Dreher) 1225.

Färben, Appretieren, Drucken.

Verwertung d. Paranitranilinrots auf Küpenblau (Kayser) 163. — Fixation des Indigos durch Dämpfen (Elbers) 488. — Blauholzschwarz auf Naphtolgrund (Langer) 489. — Lösung zum Appretieren von Faserstoffen besonders Seide (Warschauer) 489*. — Erzeugung eines violettroten Chinonimidfarbstoffes auf der Faser (Wicktoroff) 550. — Erzeugung von steifer Appretur auf Baumwolle (Bemberg) 613*. — Herstellung echter Färbungen auf der Wollfaser (Pick, Lange & Co.) 613*. — Färben mit Alizarinfarbstoffen u. ameisensauren Beizsalzen (Farbwerke) 833*. — Färben und Gerben mit Chromsalzen (Lepetit, Dollfus & (Ganßer) 833*. — Zeugdruckverfahren (Haber) 916, 1530. — Verfahren zum Färben mit Alizarin- und anderen Beizenfarbstoffen (Knapstein) 1226. — Herstellung von Lösungen der Titansäure in Milchsäure (Dreher) 1228*. — Färben von Leder (Rieder) 1436*. — Fleckenbildung auf Seidenstoffen (Sisley) 1483.

Farbstoffe, künstliche.

Disazofarbstoff aus p-Chloracetdiaminophenolmethyläther (A.-G. f. Anilinf.) 84*. — Schwarze gemischte Trisazofarbstoffe (Farbwerke) 84*. — Trisazofarbstoffe für ungebeizte Baumwolle (Farbwerke) 84*. — Geschichte d. Indigosynthese (Baeyer) 163. — Substantive Baumwollfarbstoffe aus β-Aminonaphtolsulfos. (Farbenfabriken) 170*. — Baumwollfarbstoffe aus Guanidinderivv. (Farbenfabriken) 171*. — Seifenechte Phtaleïnfarbstoffe (Basler Chem. Fab.) 171*. — Braune schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe (Epstein) 172*. — Farbstoffe der Akridinreihe (Cassella & Co.) 172*. — Farbstoffe der β-Methylanthrachinonreihe (Badische) 172*. — Schwefelfarbstoffe in reiner Form (Ges. f. chem. Ind.) 172*. — Überführung von Indophenolen in schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe (Ges. f. chem. Ind.) 172*. — Bromderivate des Indigos (Badische) 173*. — Darst. v. Indigo u. dessen Homologen aus α-Arylhydantoinen (Farbwerke) 173*. — Indigo (Badische) 173*. — Darst. eines roten Monoazofarbstoffs aus 4-Chlor-, 3-nitroanilin-, 6-sulfos.- und β-Naphtol (Badische) 315*. — Darst. v. rotvioletten und violetten Farbstf. aus β-Methylanthrachinon (Badische) 316*. — Ein gelber Farbstoff der Anthracenreihe (Badische) 316*. — Solidogen A (Friedländer) 408. — Darst. von grünen Schwefelfarbstoffen (Basler Chem. Fabr.) 411*. — Löslichkeit von Berlinerblau (Coffignier) 489 — Elektrolytische Darst. d. Zwischenprodd. d. Farbstofffabrikation (Löb u. Göcke) 551. 1283. — Schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe aus p-Monoalkylamido-p¹-oxydialphylaminen (Cassella & Co.) 555*. — Baumwollfarbstoffe aus β-Amidonaphtolsulfosäuren (Farbenfabriken) 615*. — Substantive grüne bis blaugrüne Trisazofarbstoffe (Kalle & Co.) 615*. — Unsymmetrisch alkylierte Diamidoakridinfarbstoffe Farbenfabriken) 615*. — Farbstoffe d. Akridinreihe (Farbwerke) 616*. — Ermittelung d. gebräuchlichsten Farbstoffe auf d. Faser (Dreher) 718. — Unvergrünliches Oxydations- oder Dampfschwarz (Farbwerke) 773*. — Blauer Farbstoff aus α_1, α_3-Dinitronaphtalin (Badische) 774*. — Darst. schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe (Kalle & Co.) 774*. — Substitutionsprodd. d. Schwefelfarbstoffe (Farbenfabriken) 775*. — Reinigung v. künstlichem Indigo (Farbwerke) 776*. — Schwarzer Schwefelfarbstoff (Kalle & Co.) 776*. — Substantive Farbstoffe (Badische) 868*. — Beizenfarbstoffe aus Pyrazolonen (Farbwerke) 918*. 919*. — Monoazofarbstoffe aus 2-Amido-1-naphtylmethansulfosäure und β-Naphtol (Badische) 919*. — Darst. substantiver Polyazofarbstoffe unter Verwendung v. Resorcin (Kalle & Co.) 920*. — Blaue schwefelhaltige Farbstoffe (Casella & Co.)

1023*. — Diazofarbstoffe aus m-Diamidodiphenylharnstoff (Farbenfabriken) 1023*. — Substitutionsprodd. d. Schwefelfarbstoffe (Farbenfabriken) 1024*. — Darst. eines beizenfärbenden, primären Disazofarbstoffes für Wolle aus 1,8-Amidonaphtol-4-monosulfosäure (Aktienges. f. Anilin-Fabrikation) 1086*. — Darst. beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabrikation) 1165*. — Darst. von direkt färbenden Farbstoffen (Ges. f. chem. Industrie) 1166*. — Darstellung eines gelbbraunen Schwefelfarbstoffs (Badische) 1168*. — Löslichkeit v. Berliner Blau (Wyrouboff) 1226. — Darst. alkylierter Monoazofarbstoffe (Cassella & Co.) 1230*. — Darst. primärer Disazofarbstoffe mit m-Phenylendiamin in Mittelstellung (Kalle & Co.) 1230*. — Darst v. substantiven Azofarbstoffen (Farbenfabriken) 1230*. — Darst. blauer substantiver Farbstoffe d. Anthracenreihe (Badische) 1231*. — Verfahren zur Darst. roter Monoazofarbstoffe (Badische) 1231*. — Ersatz einer oder beider Sulfogruppen der 2,6-Anthrachinondisulfosäure durch Amidogruppen (Farbenfabriken) 1232*. — Darst. eines gelben Farbstoffs der Anthracenreihe (Badische) 1233. — Darst. eines grün färbenden Schwefelfarbstoffs (Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy) 1233*. — Darst. violetter substantiver Farbstoffe (Badische) 1233*. — Darst. v. Farbstoffen d. Akridinreihe (Cassella & Co.) 1233*. — Darst. brauner Schwefelfarbstoffe aus Nitroso-m-toluylendiamin (Cassella & Co.) 1234*. — Darst. reiner blauer Schwefelfarbstoffe aus p-Dialkylamido-p-oxydiphenylamin (Cassella & Co.) 1234*. — Darst. v. Indigo u. substutierten Indigos (Chem. Fabr. von Heyden) 1234*. — Darst. v. Farbstoffen d. Indigoreihe (Chem. Fabr. von Heyden) 1235*. — Darst. eines schwarzen, direktfärbenden Schwefelfarbstoffs (Chem. Fabr. vorm. Sandoz) 1287*. — Darst. eines schwarzen, substantiven, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs (Badische) 1287*. — Darst. schwarzer Baumwollfarbstoffe (Cassella & Co.) 1287*. — Darst. v. Farbstoffen d. Anthracenreihe (Badische) 1287*. — Darst. eines blauen schwefelhaltigen Farbstoffs (Cassella & Co.) 1288*. — Darst. von Akridinfarbstoffen (Ges. f. Chem. Industrie) 1352*. — Darst. v. alkylierten u. aralkylierten Auraminen (Farbwerke) 1376*. — Darst. direkt färbender schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe (Reisz) 1396*. — Darst. gelber bis orangegelber Farbstoffe der Akridinreihe (Farbwerke) 1396*. — Darst. substantiver Monoazofarbstoffe für Baumwolle aus Thioharnstoffen (Farbwerke) 1440*. — Darst. v. dunkelbraunen substantiven Schwefelfarbstoffen (Chem. Fabr. vorm. Sandoz) 1440*. — Darst. eines schwarzen, substantiven Schwefelfarbstoffs (Badische) 1486*.

Mineralfarben und Anstriche, Lacke.

Löslichkeit einiger Harze (Coffignier) 163. — Anstrichfarben (Clayton) 409. — Lithopon (Kochs und Seyfert) 831. — Einfl. gebildeten Rostes auf Eisenanstriche (Andés) 1370.

Photographie.

Anw. von Harn zum Entwickeln photographischer Platten (Reifs) 163. — Emulsionen für Chlorsilberauskopierpapiere (Lüttke) 176*. — Bilder durch Einw. gewisser Gase (Vandervelde) 310. — Magnesiumblitzlicht (Londe) 310. — Tönen mit Bleithionat (Lumière Frères u. Seyewetz) 718. — Versilberung von Glas (Izarn) 719. — Tonfixierung auf Chlorsilbercitratpapier (Jouve) 971. — Vorgänge beim Schwärzen d. mit Sublimat gebleichten Silberbildes durch Natriumsulfitlsg. (Valenta) 1168. — Löschpapierblätter zur Ausführung chem. Rkk. (Lamp) 1436*. — Verwendung d. Acetondisulfits zu photographischen Zwecken (Eichengrün) 1484.

Harze und ätherische Öle.

Künstl. Jasminblütenöl (Heine u. Co.) 174*. Verwertung v. Abfallblüten (Heine u. Co.) 174*. — Gewinnung v. Eucalyptol aus Eucalyptusöl (Merck) 236*. — Darst. v. Campher (The Ampere Electro-Chemical Company) 975*. — Anwendung d. Harzöle u. eine Darstellungsweise derselben (Huth u. Lippert) 1283. — Darst. eines balsamartigen Produkts aus Citronellöl (Groppler) 1351*. — Schmelzen d. Kopale unter Druck (Lippert) 1370. — Darst. von künstlichem Zitronenöl (Heine u. Co.) 1486*. — Herst. v. künstlichem Ceylonzimmtöl (Schimmel u. Co.) 1486*.
Jonon (Haarmann u. Reimer) 169*. 490*. 975*.

Faserstoffe.

Einw. von kaustischem Alkali auf Wolle (Matthews) 164.
Zinnerschwerung (Silbermann) 971.
Gew. v. Gerbstoffextrakten aus Sulfitcelluloselaugen (König) 174*. — Verwertung d. Ablaugen d. Sulfitzellstofffabrikation (Trippe) 410*.

Künstliche Massen.

Imprägnieren von Gegenständen mittels organ. Siliciumverbb. (Siemens u. Halske) 176*. — Isoliermasse (Tonn) 412*. — Bindemittel für Briketts aus d. Abfalllaugen der Sulfitcellulosefabrikation (Trainer) 1227*. — Herst. von dauernd elastischen albuminhaltigen Massen (Clauson-Kaas) 1352*.

Holz.

Imprägnieren von Holz (Straschun) 174*. — Holzteer der Douglastanne (Byers u. Hopkins) 832.

Brenn- und Leuchtstoffe.

Unterscheidung d. Kohlenstoff- u. Kohlenarten (Donath u. Margosches) 164. — As-Gehalt pennsylvanischer Anthracite (Job u. Young) 165. — Theorie d. Steinkohlenbildung (Hoffmann) 865. — Verwertung des Torfes (Bersch) 1081. — Kokerei mit Gewinnung v. Nebenprodukten (Gewerkchaft König Ludwig) 1376*. — Analyse von Luftproben aus Steinkohlengruben (Gréhant) 1484.
Konst. d. Gasöle (Rofs u. Leather) 165. — Mineralölanalyse u. Mineralölfabrikation im Jahre 1901 (Singer) 165. 409. 672. — Schmierölfabrikation in Baku (Ragosine) 165. — Schwefelgehalt von Handelspetroleum (Lecocq u. Vandervoort) 671. — Newcastler Ölfeld (Knight) 832. — Analyse d. Newcastler Petroleums (Slosson) 972. — Zus. d. Petroleums (Mabery) 1081. — Freier Schwefel im Petroleum von Beaumont (Thiele) 1168. — Zus. d. russischen Naphta verschiedenen Ursprungs (Charitschkoff) 1226. — Benzol d. Naphta von Grosny (Markownikoff) 1227. — Zus. d. rumänischen Petroleums (Poni) 1370.
Anw. v. Wassergas bei d. Destillation d. Steinkohlen (Lewes) 166. — Erzeugung v. Heizgas u. Ammoniak (Thomson) 1487*.
Herst. luftfreien Acetylens (Kubick) 1288*. — Verunreinigungen des technischen Acetylens und seine Reinigung (Keppler) 1484.
Leuchtkörper aus Kohle (Blau u. Elektrische etc.) 83*. — Geschichte d. Erfindung d. Gasglühlichtes (v. Welsbach) 166. — Mikroskop. Glühkörperuntersuchungen (Killing) 672. — Theorie des Glühstrumpfes (White u. Traver) 972.
Hartspiritus (Farbenfabriken) 1022*.

Sprengstoffe, Zündwaren.

Haltbarkeitsproben für rauchloses Pulver (Aspinwall) 167. — Explosion an einem Sauerstoffkompressor (Claussen) 311. — Selbstentzündung einer Flasche komprimierten Sauerstoffs (Russig) 311. 551. — Explosion einer mit Stickoxydul gefüllten Bombe (Lange) 551. — Durch komprimierten Sauerstoff verursachte Explosionen (Michaelis) 719. — Im Handel befindliche Zündwaren und ihre Untersuchung (Fischer) 1082.

Leder und Gerberei.

Schnellgerbverfahren (Junghahn) 409.

Bibliographie.

Seite 77. 167. 311. 551. 719. 972. 1227. 1283. 1530.

Patente.

Seite 78. 168. 235. 313. 410. 489. 558. 612. 773. 833. 865. 917. 974. 1022. 1082. 1168. 1227. 1285. 1349. 1370. 1396. 1436. 1486.

Complete

Nr. 1. S. 1—84. 1902. Bd. II.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**

in **Leipzig**, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. Henle in Hattenheim. — Dr. Hönigsberger in Berlin. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Henri Moissan, Neue Methode zum Arbeiten mit flüssigen Gasen in geschlossenen Röhren 1. — Karl Benedicks, Der elektrische Leitungswiderstand des Stahles etc. 1. — P. Drude, Verbesserung des Apparates zur Messung der Dielektrizitätskonstante etc. 1; Entgegnung gegen Dr. Urbasch 1. — A. Panchaud de Bottens, Depolarisation der Wasserstoffelektrode etc. 2. — Paul Rohland, Über pyrochemische Reaktionen 2. — W. Louguinine, Berichtigung der für die spezifische Wärme und für die latente Verdampfungswärme einiger hochsiedender organischer Substanzen gefundenen Werte 2. — L. Crismer, Physikalische Konstanten, kritische Lösungstemperatur und osmotischer Druck 3. — Manfred Bial, Antiseptische Funktion des H-Ions verdünnter Säuren 3. — R. Hollmann, Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle 3; Die Doppelsalze von Magnesiumsulfat und Zinksulfat 4. — Th. W. Richards, Die Bedeutung der Änderung der Atomvolume 4. — V. Rothmund und N. T. M. Wilsmore, Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung 4. — A. Batschinski, Erweiterung des Begriffes der kritischen Gröfsen 5. — P. A. Merburg, Zur Kenntnis der Gleichgewichte in Systemen dreier Komponenten, wobei zwei flüssige Schichten auftreten können 5. — E. C. C. Baly u. F. G. Donnan, Die Veränderung der Oberflächentension und Dichte von flüssigem Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Kohlenoxyd mit der Temperatur 6. — E. Rutherford u. F. Soddy, Die Radioaktivität von Thoriumverbb. 6. — F. Soddy, Die Radioaktivität des Uraniums 7. — Giuseppe Bruni, Unterscheidung zwischen Polymorphismus und chemischer Isomerie 8. — Ph. A. Guye und Ed. Mallet, Experimentalunters. über die Messung kritischer Konstanten 8. — L. C. de Coppet u. W. Müller, Über die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums etc. 9.

Anorganische Chemie. C. Söderström, Krystallform einiger Praseodymverbb. 9. — Erich Müller und O. Friedberger, Die Darstellung überschwefelsaurer Salze etc. 9. — Juan Fages, Einwirkung der Sulfite etc. 10. — H. Moissan u. P. Lebeau, Studium der Schwefelfluoride und -oxyfluoride 10. — de Forcrand und Fonzes-Diacon, Physikalische Eigenschaften des Tellurwasserstoffs 10; Unterss. über die Wasserstoffverbindungen der Metalloide der zweiten Gruppe 10. — H. Rebenstorff, Einfache Versuche über Löslichkeit von Chlorwasserstoff 10. — L. T. Thorne u. E. H. Jeffers, Mitteilung über die Reinigung der Salzsäure von Arsen 11. — Henri Moissan, Zersetzung von Calciumammonium etc. 11;

Elektrolyse von Chlorammonium etc. 11; Einwirkung von Metallammoniumverbb. etc. 11. — S. Tanatar, Eine Darstellungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure 11. — H. Hoyermann, Über künstliche Diamanten 12. — Edmund O. von Lippmann, Ein Beitrag zur Borsäure-Frage 12. — C. Chabrié, Zur Kenntnis der Cäsiumverbb. 12. — Henri Moissan, Über das Lithiumsilicid 12. — Henri Gautier, Bedingungen für Bildung und Beständigkeit der Hydride und Nitride der alkalischen Erden 13. — V. Rothmund, Bildung von Calciumcarbid 13. — F. Willy Hinrichsen, Verbindungsgewicht des Calciums 13. — Henri Moissan, Eigenschaften des geschmolzenen Kalkes 14. — W. Plotnikow, Verbb. von Aluminiumbromid etc. 14. — L. L. de Koninck, Eine neue Reaktion für Mangan, Nitrate, Chlorate, Bleisuperoxyd etc. 14. — G. Bodländer und O. Storbeck, Zur Kenntnis der Cuproverbb. 14. — Fernand Ducatte, Darstellung und Eigenschaften der Chlor-, Brom- und Jodsulfowismutite des Kupfers 15. — Henri Moissan, Neue Behandlung des Niobits etc. 16; Darstellung des Tantals im elektrischen Ofen etc. 16.

Organische Chemie. W. Ipatjew, Pyrogenetische Kontaktreaktionen organischer Verbb. 16. — P. Poni, Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf sekundäres Pentan 16. — Paul Sabatier u. J. B. Senderens, Synthese verschiedener Petrole; Zur Theorie der Bildung der natürlichen Petrole 16; Hydrogenation der Äthylenkohlenwasserstoffe durch die Kontaktmethode 17. — Jean Billitzer, Über die saure Natur des Acetylens 17. — O. Sandmann, Neue Reaktionen des Calciumcarbids etc. 18. — I. Kondakow, Zur Frage über die Isomerisation ungesättigter Alkohole und gesättigter Glykole 18. — Wilhelm Wislicenus und Anton Endres, Über Nitrierung mittels Äthylnitrat 18. — K. Krassuski, Bildung von Aldehyden und Ketonen etc. 19. — L. Bouveault u. A. Wahl, Ein Verfahren zur stufenweisen Synthese der Aldehyde 21; Synthese von Aldehyden der Fettreihe etc. 21. — A. Wohl u. Franz Frank, Über das Acetal des Crotonaldehyds etc. 22. — R. v. Walther, Unterss. über die Reaktionsfähigkeit der Alkyloxysäuren 23. — Ch. Porcher, Versuch zur Zerlegung der Monochlorsulfoessigsäure 23. — Franz Russ, Über Nioboxalsäure 23. — Copaux, Über Alkalikobaltioxalate 23. — M. Conrad und H. Reinbach, Über halogensubstituierte Malonsäuren etc. 24. — E. E. Blaise, Neue Dimethylglutarsäure 25. — F. E. Hale, Die Anfangswirkung von Jod etc. bei der Hydrolyse von Stärke und Zucker 26. — M. Busch u. E. Lingenbrink, Grenzen der Bildung cyklischer Dithiokohlensäureester 26. — Marcel Delépine, Über Thiosulfocarbaminsäureester etc. 28. — M. Busch und Th. Ulmer, Über die Produkte der Einwirkung von Hydrazin auf Thioharnstoffe 28; Zur Kenntnis der Aminoguanidine 30. — J. Boes, Über das Sulfon des Dicyklopentadiens 32. — E. Wedekind, Über Modelle zur Demonstration der Stereoisomerien des Stickstoffs 32. — W. A. Davis, 2,4-Dibrom-5-nitro- und 2,4-Dibrom-3,5-dinitrotoluol etc. 32. — Eug. Bamberger und Henry Destraz, Übergänge von Arylhydroxylaminen zu Diarylharnstoffen etc. 32. — Eug. Bamberger, Über Phenylazoacetaldoxim und Herrn Voswinckels's Triazanderivate 33; Berichtigung 34. — E. Lambling, Einwirkung von Phenylisocyanat etc. 34. — Hans Mehner, Über die Kuppelung der Toluidine mit Diazoverbb. 35. — B. Prager, Über fettaromatische Aminoazokörper 40. — P. Freundler u. L. Béranger, Über p,p-Dinitrohydrazobenzol 41. — A. Wohl und Hans Schiff, Über Derivate des Phenyltriazans 42. — A. Michaelis, Über aromatische Arsenverbb. 42. — J. Boes, Über die Phenolfärbung 50. — Eug. Bamberger u. Ed. Demuth, Über das Oxim des Orthoazidobenzaldehyds 50. — A. Piutti u. E. Comanducci, Über die Säuren von Bignonia Catalpa 50. — St. v. Kostanecki und J. Tambor, Zur Kenntnis des Catechins 51. — M. O. Forster, Vergleichung des Bromnitrocamphans mit Bromnitrocampher 51. — M. O. Forster u. E. A. Jenkinson, α,α-Benzoylnitrocampher und α,α-Benzoyljodcampher 52. — Adolf Baeyer u. V. Villiger, Triphenylmethan etc. 52. — F. Ullmann, Über Triphenylmethan 52. — C. Liebermann und F. Wölbling, Über einige Dioxyfluoresceïne etc. 53. — Hans Stobbe u. Walther Vieweg, Über Indonessigsäuren 54. — J. Boes, Über die Methylindene des Steinkohlenteers 55. — A. Werner, Beitrag zur Chemie des Phenanthrens 56. — E. Léger, Über einige Abkömmlinge des Anthrachinons, welche bei der Einwirkung des Natriumsuperoxyds auf die Aloine und deren Halogenderivate gewonnen werden 62. — L. Liebermann u. W. Hohenemser, Über Hystazarin 62. — D. Vorländer, Beziehung des Wasserstoffs zu ungesättigten Elementen etc. 63. — Ernst Erdmann, Zur Kenntnis des Kaffeeöles 64; Zur Charakteristik des Furfuralkohols 65. — Bouchetal de La Roche, Über einige Piperidinphenylurethane 66. — Martin Freund u. Georg Wulff, Zur Kenntnis des Cotarnins 66. — Martin Freund und Paul Bamberg, Zur Kenntnis des Cotarnins 67.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Eschenbrenner, Über eine neue Art der Beschickung von Oxydationsbetten bei dem biologischen Klärverfahren in England 69. — Carlo Formenti, Über die Geruchlosmachung von Chlor 69. — J. Wauters, Über annormale Milch 70. — A. Kickton, Über Butterunters. 70. — Georg Barth, Zur Prüfung des Mehles auf Backfähigkeit 70. — A. Beythien, Zur Theeunters. 71. — A. Reinsch, Bericht des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für die Zeit vom 1. April bis 31. Dezember 1900 und für das Jahr 1901 71. — A. Reinsch, Zum Nachweis der künstlichen Färbung von Wurst 72.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY
Sci 1285.52

14 1931

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band II. Nr. 1. 2. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Henri Moissan, *Über eine neue Methode zum Arbeiten mit flüssigen Gasen in geschlossenen Röhren.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 420—23. 20/5. — C. **1901**. II. 1325.) HENLE.

Karl Benedicks, *Der elektrische Leitungswiderstand des Stahles und des Eisens.* Es wurde der Leitungswiderstand verschiedener Sorten eines sehr homogenen Stahls im gehärteten und ungehärteten Zustande untersucht. Die einzelnen Proben enthielten wechselnde Mengen von Kohlenstoff, Schwefel, Silicium, Phosphor u. Mangan. Es ergab sich, daſs äquivalente Mengen verschiedener Stoffe, soweit sie im Eisen gelöst sind, den Leitungswiderstand um den gleichen Betrag vermehren, und zwar für jedes Atom auf 100 Atome in der Lsg. um 5,9 Mikrohm auf 1 ccm. Das im Eisen ausgeschiedene Carbid hat keinen merklichen Einfluſs auf den Leitungswiderstand. Die Verss. mit ungehärtetem Stahl von 0,45—1,70% Kohlenstoff ergaben, daſs bei gewöhnlicher Temperatur neben dem Cementit nicht reines Eisen vorhanden sein kann, sondern eine feste Lsg. desselben mit 0,27% Härtungskohle, die mit dem Sorbit identisch ist. Dieselbe Zahl ergiebt sich auch aus rein chemischen Unterss. von OSMOND und WERTH, CARNOT und GOUTAL, OSMOND und BRUSTLEIN, ARNOLD, STANSFIELD. Ist kein groſser Überschuſs an Carbidkohle im Eisen vorhanden, beträgt z. B. der Kohlenstoffgehalt nur 0,2%, so sind nur 0,06—0,07% C im Eisen gel. Der Perlit des kohlenstoffarmen Eisens besteht daher nicht wie der des kohlenstoffreichen aus Cementit und Sorbit, sondern aus einer kohlenstoffreicheren Substanz im eutektischen Gemisch mit nahezu reinem Eisen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Leitungswiderstand des Stahls 7,6 + 26,8 ΣC, wo ΣC in Gewichtsprozenten die Summe von Härtungskohle u. vom „Kohlenstoffwert" der übrigen im Eisen gelösten Stoffe angiebt. Absolut reines Eisen hat den Leitungswiderstand 7,6 Mikrohm/ccm. Neuere Unterss. von BARRETT, BROWN u. HADFIELD bestätigen die Ergebnisse des Vf.'s auch für den Einfluſs des Aluminiums auf die Leitfähigkeit des Eisens. Chrom, Nickel und Wolfram üben einen anderen Einfluſs aus, was davon herzurühren scheint, daſs sie in dem untersuchten Stahl nicht im gelösten Zustand vorhanden sind. (Z. physik. Ch. **40**. 545—60. 13/5.) BODLÄNDER.

P. Drude, *Verbesserung des Apparates zur Messung der Dielektrizitätskonstante mit Hilfe elektrischer Drahtwellen.* Bei der von dem Vf. (Z. physik. Ch. **23**. 270; C. **97**. II. 245) beschriebenen Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten erhält man stärkere und zuverlässigere Wirkungen, wenn man die Funkenstrecke des Wellenerregers statt direkt mit dem Induktorium mit einem TESLA-Transformator speist. (Z. physik. Ch. **40**. 635—37. 13/5. Gieſsen.) BODLÄNDER.

P. Drude, *Entgegnung gegen Dr. Urbasch.* (Vgl. Z. f. Elektrochemie **8**. 150; C. **1902**. I. 796) Es wird nochmals mit Nachdruck betont, daſs auch bei Anwendung des stärksten magnetischen Feldes der Diffusionsstrom in einem Elektrolyten keine Rotation hervorruft. (Z. f. Elektrochemie **8**. 229—30. 24/4.) BODLÄNDER.

A. Panchaud de Bottens, *Über die Depolarisation der Wasserstoffelektrode durch Körper der aromatischen Reihe.* Die Verss. erstreckten sich auf die Feststellung der zeitlichen Beeinflussung des Potentials einer (platinierten) Wasserstoffelektrode, die mit Wassersoff von Atmosphärendruck bespült wurde, durch verschiedene Stoffe, und zwar durch Nitroso-, Nitrokörper, Nitrosamine, Isodiazo- und Diazoniumkörper. Die Ergebnisse der Arbeit faſst der Vf. in folgenden Sätzen zusammen: Die Reduktionsenergie des Wasserstoffs an platiniertem Platin kann gegenüber reduzierbaren Körpern als „Depolarisationswert" in Volts angegeben werden. — Analog konstituierten Körpern kommen analoge Depolarisationswerte zu. Verschieden konstituierten Körpergruppen entsprechen verschiedene Gruppen von Depolarisationswerten. Die absoluten Werte der in saurer Lsg. untersuchten Körperklassen sind folgende: Nitrosokörper = 0,64—0,50; Mononitrokörper = 0,33—0,23; Nitrosamin- und Isodiazohydrate = 0,16—0,09; Diazoniumkörper = 0,47—0,37; Isodiazo- = normale Diazotate depolarisieren nicht. In normal-alkalischer Lsg. sind die Werte durchweg kleiner. — Gesetzmäſsigkeiten haben sich bei Isomeren innerhalb einer Gruppe nicht ergeben. — In saurer Lsg. hat sich von Isomeren von Nitrobisubstitutionsprodd. die Orthoverb. als stärkerer Depolarisator herausgestellt. Für die beiden untersuchten Isodiazohydrate ergiebt sich nach dieser Methode ihre Zugehörigkeit zu den Nitrosaminen. Der zeitliche Verlauf der Depolarisierung wird, wie sich aus den beigegebenen Kurven ergiebt, durch Konzentrationsänderungen wie Ausscheidung in gewissen Fällen kompliziert. (Z. f. Elektrochemie 8. 305—15 u. 332—46. 27/5. und 30/5. 1902. [31/12. 1901.] Zürich. Elektrochem. Lab. des eidgenöss. Polytechnikums.)

Böttger.

Paul Rohland, *Über pyrochemische Reaktionen.* (Vgl. Chem.-Ztg. **25.** 930; C. **1901.** II. 1196.) Vf. bespricht zunächst die bei den pyrochemischen Prozessen in Frage kommenden Temperaturen u. die Methoden zur Messung derselben. Sodann führt er aus, daſs es im wesentlichen zwei Gesetze seien, die durch das Gebiet der pyrochemischen Rkk. zu führen geeignet wären. Das erste Gesetz ist der von Maupertuis aufgestellte Satz vom kleinsten Zwang, der, in das Thermodynamische übersetzt, sagt, daſs die Systeme der zwangsweisen Temperaturänderung widerstreben, daſs demnach bei Temperatursteigerungen Rkk. erfolgen, welche eine Abkühlung verursachen, u. daſs beim Abkühlen mit Wärmeentwickelung verknüpfte Vorgänge eintreten. Es werden also bei hohen Temperaturen vorzugsweise endothermische Verbb. sich bilden. Das zweite Gesetz dürfte in den Satz zusammengefaſst werden können, daſs die Dissociation die Vorbedingung chemischer Umsetzung auch bei sehr hohen Temperaturen ist. Wird die Möglichkeit der Ionenbildung aufgehoben, so hört auch die Reaktionsfähigkeit auf. Das letztere Gesetz ist, wie aus dem vom Vf. zusammengestellten Material gefolgert werden kann, für Schmelzlsgg. sicher gültig, während andererseits für Rkk. zwischen gasförmigen und festen Körpern unter sich diese Forderung nicht erfüllt zu sein braucht. (Chem.-Ztg. **26.** 465—69. 24/5.) Düsterbehn.

W. Louguinine, *Berichtigung der für die spezifische Wärme und für die*

	Spezifische Wärme		Verdampfungswärme S Cal.	$\frac{MS}{T}$
	Grenzen	Wert		
Methylhexylketon	23—172°	0,5723	71,11	20,41
Äthylenglykol	20—195°	0,6808	190,90	25,16
Benzylalkohol	20—195°	0,5579	98,46	22,22
Benzaldehyd	21—178°	0,4453	86,55	20,30
Oxalsäurediäthylester. . .	21—180°	0,4818	67,58	21,53

latente Verdampfungswärme einiger hochsiedender organischer Substanzen gefundenen Werte. Vf. hat mittels verbesserter Methoden die genannten Konstanten für *Methylhexylketon*, *Äthylenglykol*, *Benzylalkohol*, *Benzaldehyd* und *Oxalsäurediäthylester* (vgl. Ann. Chim. Phys. [7] **13**. 289; C. **98**. I. 824) von neuem bestimmt; die derart gefundenen Zahlen sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt. (Ann. Chim. Phys. [7] **26**. 228—47. Juni.) HENLE.

L. Crismer, *Physikalische Konstanten, kritische Lösungstemperatur und osmotischer Druck.* Unter den zahlreichen Methoden, welche zur Identifizierung eines Körpers dienen, zeichnen sich die physikalischen Methoden durch ihre Einfachheit aus. Unter den letzteren ist jedoch die Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur am schnellsten ausführbar, ohne einer anderen Methode an Empfindlichkeit etwas nachzugeben. Als Beispiel bespricht Vf. die Identifizierung des absoluten A. Die Bestimmung der D. erfordert hier ganz besondere Vorsichtsmaßregeln, die Benutzung des Kp. ist gar nicht angängig, um die Ggw. von 0,5—1 °/₀ W. im A. aufzudecken. Durch Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur des A., z. B. in PAe., läßt sich dagegen die Reinheit des absoluten A. schnell und sicher nachweisen. Bei Wahl eines geeigneten Lösungsmittel kann man die Bestimmung in einem Reagensglas ausführen. (Bulletin de l' association belge des Chimistes **16**. 83—94. Februar [26/1.*].) WOY.

Manfred Bial, *Über die antiseptische Funktion des H-Ions verdünnter Säuren.* Es wurde die Wirkung verschiedener SS. auf die Alkoholgärung durch Hefepilze gemessen. Bei gleicher Säurekonzentration wurde die Gährung durch Salzsäure und Salpetersäure gleich stark, weniger durch Schwefelsäure, noch weniger durch Phosphorsäure und Essigsäure geschwächt. Auch Trichloressigsäure, Oxalsäure, Ameisen-, Propion- und Buttersäure wirken entsprechend ihrem Dissociationsgrade hemmend auf die Gärung ein. Der Dissociationstheorie entsprechend vermindern Zusätze von Natriumacetat zu Essigsäure deren antiseptische Wirkung. Auffällig erscheint es, daß auch die antiseptische Wirkung der Salzsäure durch Zusatz von Chlornatrium stark geschwächt wird. Bei hohen Chlornatriumkonzentrationen, etwa 0,3—0,5 n., tritt dann wieder eine Vermehrung der antiseptischen Wirkung, d. h. eine Hemmung der Gärung ein. Der letztere Teil der Kurve entspricht der Verstärkung der invertierenden Kraft der Salzsäure durch starke Zusätze von Chlornatrium, und er beruht vielleicht auf einer katalytischen Wirkung der Chlorionen. Der Vf. glaubt, daß man auch die schwächende Wirkung kleiner Chlornatriumzusätze an der Inversionsgeschwindigkeit wird erkennen können. — Die Salzsäure scheint nach SJÖQVIST durch Bindung an Pepton schwächer zu werden. Dem entspricht auch die Einwirkung von Chlornatrium auf Peptonsalzsäure. (Z. physik. Ch. **40**. 513—34. 13/5. Berlin; Arch. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. **1902**. 301—2.) BODLÄNDER.

R. Hollmann, *Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle.* Es wurde theoretisch u. experimentell der Einfluß untersucht, den ein isomorph mischbarer Stoff auf den Zerfall eines höheren Hydrats in die wss. Lsg. und das niedere Hydrat ausübt. So erfolgt die Spaltung von $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, welches im reinen Zustande bei 10° in die wss. Lsg. u. das Tetrahydrat zerfällt, bei höherer Temperatur, wenn dem Mangansulfat Zinksulfat beigemengt ist. Es lassen sich für die Spaltungskurven wasserhaltiger Mischkrystalle in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration drei Typen ableiten, für deren einen die Mischungsreihe $(Mn,Zn)SO_4 \cdot 7H_2O$ ein Beispiel bildet, während ein anderer Typus durch die Mischungsreihe $(Mn,Cu)SO_4 \cdot 7H_2O$ repräsentiert wird. Wenn ein Zusatz eines isomorph mischbaren Stoffes die Spaltungstemperatur erhöht, so sind die Mischkrystalle des höheren Hydrats reicher an dieser Komponente. Lücken in den Mischungsreihen füllen sich bei geeigneter Krystallisationstemperatur

für das höhere oder das niedere Hydrat aus. (Z. physik. Ch. **40**. 561—76. 13/5. Amsterdam.) BODLÄNDER.

R. Hollmann, *Die Doppelsalze von Magnesiumsulfat und Zinksulfat.* Die Dampfspannungskurve der isomorphen Mischungen der beiden Heptahydrate hatten den Vf. früher (Z. physik. Ch. **37**. 212; C. **1901**. I. 1352) zu dem Schlufs geführt, dafs die Verbb. $2MgSO_4 \cdot 7H_2O + ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ u. $MgSO_4 \cdot 7H_2O + ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ existieren, die miteinander u. den reinen Salzen isomorph mischbar sind. Dasselbe Ergebnis hatten Beobachtungen über die Spaltung dieser Mischungen in die Hexahydrate u. die wss. Lsg., die mit Hilfe des Dilatometers untersucht wurde. Es ergab sich dabei, dafs die Spaltungskurven der Mischungen zwischen dem ersten Doppelsalz u. reinem Magnesiumsulfat einem anderen Typus angehören als die der Mischungen beider Doppelsalze miteinander oder des zweiten mit dem Zinkvitriol. (Z. physik. Ch. **40**. 577—80. 13/5. Dorpat.) BODLÄNDER.

Th. W. Richards, *Die Bedeutung der Änderung der Atomvolume II. Die wahrscheinliche Wärmequelle chemischer Verbindung und eine neue Atomhypothese.* (Vgl. Z. physik. Ch. **40**. 169; C. **1902**. I. 966.) Bei der B. der Chloride aus den Elementen findet, wie schon MÜLLER-ERZBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 217. 2043) fand, eine Kontraktion statt, die angenähert der Bildungswärme proportional ist. Gleiches gilt für die Bromide u. für die Kaliumhaloide. Aus Berechnungen, die im einzelnen nicht mitgeteilt werden, schliefst der Vf., dafs die gesamte Bildungsenergie nicht nur der Kontraktion proportional, sondern der bei der Kompression infolge der inneren Anziehung auftretenden Wärme gleich ist oder wenigstens von gleicher Gröfsenordnung. Auch bei der Adsorption, der Adhäsion, der Umwandlung allotroper Formen werden Wärmemengen frei, die der Kompression entsprechen. Der Vf. diskutiert die Möglichkeit, dafs die einzelnen Atome nicht aus einem unelastischen Kern und einem freien Raum um sie bestehen, sondern dafs sie sich direkt berühren können und selbst kompressibel sind. Er hebt eine grofse Anzahl von Erscheinungen aus den verschiedensten Gebieten der exakten Naturwissenschaften hervor, die durch eine solche Annahme eine befriedigende Lösung finden. (Z. physik. Ch. **40**. 597—610. 13/5. Cambridge, Mass.) BODLÄNDER.

V. Rothmund u. N. T. M. Wilsmore, *Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung.* Es wird in ausführlicherer Form der Beweis erbracht, dafs, wenn ein Stoff durch seinen Zusatz zu einem Lösungsmittel dessen Lösungsvermögen für einen zweiten Stoff erniedrigt, seine Löslichkeit selbst durch den zweiten Stoff ebenfalls erniedrigt wird; die Beziehung zwischen beiden Löslichkeitserniedrigungen wird abgeleitet (vgl. ROTHMUND, Z. f. Elektrochemie **7**. 675; C. **1901**. II. 83). Experimentell wurde der Satz auch insofern geprüft, als in einzelnen Fällen statt der Löslichkeitserniedrigung die Veränderung des Verteilungsverhältnisses zwischen zwei Phasen, z. B. von Essigsäure zwischen Wasser und Chloroform bestimmt wurde. Die Formel fand Bestätigung bei den Lösungen von Kaliumsulfat und Phenol, Bariumnitrat und Phenol, Kaliumsulfat und Essigsäure, Chlorkalium und Phenol, Chlornatrium und Phenol. Versuche mit Borsäure einerseits, Kaliumsulfat, Bariumnitrat oder Chlornatrium andererseits, ergaben keine Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Löslichkeitsänderungen. Der Zusatz von Borsäure bewirkte eine Erhöhung der Löslichkeit von Kaliumsulfat, und auch die Löslichkeit der Borsäure wurde durch Kaliumsulfat erhöht. Das beruht wahrscheinlich auf einer Komplexbildung. Bei Verss. über den Einflufs von Säuren und Salzen auf die Verteilung von Essigsäure zwischen W. und Chlf. ergab sich in einzelnen Fällen eine angenäherte Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den theoretischen. In anderen Fällen fehlte diese Übereinstimmung völlig. Eine Überschlagsrechnung ergab, dafs

das hauptsächlich davon herrührt, daſs für die Lsgg. der Essigsäure zwar die bei Ableitung der Formel gemachte Annahme richtig ist, daſs das BOYLE'sche Gesetz für deren Lsgg. gilt, daſs aber für die Salze diese Annahme falsch ist. Der Fehler ist wahrscheinlich durch den erheblichen Rückgang der Dissociation der Salze bei Ggw. groſser Mengen Essigsäure verursacht. (Z. physik. Ch. **40**. 611—28. 13/5. Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) BODLÄNDER.

A. Batschinski, *Über eine Erweiterung des Begriffes der kritischen Gröſsen.* Vorläufige Mitteilung. Das Gesetz der korrespondierenden Zustände gilt nur für Stoffe, die bei allen Temperaturen gleichen Associationsgrad besitzen. Von Stoffen, deren Associationsgrad sich mit der Temperatur ändert, unterscheidet der Vf. die orthomeren und allomeren. Die ersteren besitzen bei jeder Temperatur im flüssigen Zustande denselben Associationsgrad wie im Zustande des gesättigten Dampfes bei der gleichen Temperatur; zu ihnen gehört die Essigsäure. Allomere Stoffe dagegen sind z. B. die Alkohole, deren Moleküle im flüssigen Zustande einen mit der Temperatur variablen Associationsgrad besitzen, während sie als Gase monomolekular sind. Für die orthomeren Stoffe leitet der Vf. „metakritische Konstanten" ab, die dieselbe Bedeutung besitzen würden, wie die kritischen Konstanten, wenn die Substanz den bei bestimmten Bedingungen der Temperatur u. des Druckes vorhandenen Associationsgrad bis zur kritischen Temperatur behalten würde. Die metakritischen Konstanten sind aber bei jeder Temperatur verschieden. Es läſst sich aus den metakritischen Konstanten auf Grund der Annahme, daſs für sie die analogen Beziehungen gelten wie für die kritischen, der Associationsgrad der Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen berechnen. Die Zahlen sind nicht sehr von denen verschiedenen, die die Methode von RAMSAY und SCHIELDS liefert. (Z. physik. Ch. **40**. 629—34. 13/5. Moskau.) BODLÄNDER.

P. A. Meerburg, *Beitrag zur Kenntnis der Gleichgewichte in Systemen dreier Komponenten, wobei zwei flüssige Schichten auftreten können.* Der Vf. teilt Versuche mit, die insofern ein Gegenstück zu den Arbeiten von SCHREINEMAKERS (z. B. Z. physik. Ch. **33**. 78; C. **1900**. I. 942) bilden, als gewisse binäre Kombinationen von den Bestandteilen des ternären Systems Gemische mit einer unteren kritischen Mischungstemperatur geben. Besitzt z. B. das Stoffpaar A + B eine untere kritische Mischungstemperatur, so können für die Erscheinungen zwischen diesem und einem dritten Stoff C noch folgende Fälle eintreten: 1. C bildet mit A und B immer homogene Lsgg. (I. Triäthylamin-W.-A.). — 2. C bildet mit A immer homogene Lsgg.; jedoch im Systeme B + C können zwei fl. Phasen auftreten. Und zwar kann die kritische Mischungstemperatur im Systeme (B + C): a) nicht zugänglich oder nicht existenzfähig, resp. b) eine obere, resp. c) eine untere sein. (Die Gemische II. Triäthylamin-W.-Ä. bilden ein Beispiel für den Fall 2a, die Stoffgemische III. Triäthylamin-W.-Phenol ein solches für den Fall 2b) — 3. C kann sowohl mit A als mit B zwei fl. Phasen bilden; mit Bezug auf die kritische Mischungstemperatur sind die unter 2. genannten Fälle zu unterscheiden. Das erste System bildet ferner ein Beispiel für den Fall, daſs die die Zusammensetzung konjugierter Schichten angebenden Binodalkurven niedriger Temperaturen innerhalb derjenigen höherer Temperatur liegen. Die vom Vf. studierten Systeme sind auch Beispiele dafür, daſs die Falte der ζ-Fläche sich bei Erhöhung der Temperatur ausbreitet und bei der Erniedrigung verschwindet. Die Auswahl der Stoffe war wegen der Schwierigkeit, die Zus. der Gemische zu bestimmen, ziemlich beschränkt. Im speziellen Teil der Abhandlung wird folgendes behandelt: Das System Amin-W.-A.: Die Eis- und Hydratkurve im System W.-Amin, der Binodalkurven für bestimmte Gehalte an A. und für bestimmte Temperaturen, die Zus. der konjugierten Schichten der Binodal-

kurven, die Kurve der kritischen oder Minimumtemperaturen, graphische Darst. im Raume; für das System Amin-W.-Ä.: die Binodalkurven oberhalb 0°, die Quadrupelkurve: Eis, wss. + äth. Lsg. + Dampf, die Isothermen unterhalb 0°, die graphische Darst. im Raume; für das System Amin-Phenol-W.: die Isothermen oberhalb +1,5° im Systeme der drei Komponenten, das System unterhalb 1,5°. Die Einzelheiten entziehen sich der auszugsweisen Berichterstattung. (Z. physik. Chem. **40**. 641—88. 20/5. [März.] Leiden. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) Böttger.

E. C. C. Baly und **F. G. Donnan**, *Die Veränderung der Oberflächentension und Dichte von flüssigem Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Kohlenoxyd mit der Temperatur.* Es wurden Oberflächentension, molekulare Oberflächenenergie und D. von fl. O, N und CO bei Temperaturen zwischen 70 und 90° (absolut) bestimmt; beim Argon konnten die Messungen infolge der Nähe von Gefrier- und Siedepunkt nur zwischen 84 und 89° ausgeführt werden. Die Messungen wurden nach der Methode des Aufstiegs in Kapillarröhren gemacht.

Die Beziehung zwischen molekularer Oberflächenenergie und Temperatur erwies sich in Übereinstimmung mit den von Eoetvoes und Ramsay und Shields für nicht associierende Fll. erhaltenen Resultaten als linear. Die für $\frac{d}{dt}\gamma(Mv)^{2/3}$, den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie, erhaltenen Werte sind folgende:

O = 1,917	A = 2,020
N = 2,002	CO = 1,996.

Ramsay u. Shields fanden für nicht associierende Fll. den mittleren Wert 2,212. Verlängerung der geraden Linien, welche die molekulare Oberflächenenergie und die Temperatur verbinden, bis zum Schnittpunkt mit der Temperaturaxe geben für die Temperatur Werte, welche bei O und N sehr nahe mit den von Olszewski bestimmten kritischen Temperaturen übereinstimmen, bei A und CO wurden dagegen von den früheren Bestimmungen abweichende Werte erhalten. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 115—16. 23/5. [15/5.].) Fahrenhorst.

E. Rutherford und **F. Soddy**, *Die Radioaktivität von Thoriumverbindungen. Teil II. Die Ursache und Natur der Radioaktivität.* (Vgl. J. Chem. Soc. London **81**. 321; C. **1902**. I. 511. 964.) Thorium, aus welchem ThX abgetrennt ist, gewinnt mit der Zeit seine Aktivität wieder, welche am Ende von 3 Wochen ein Maximum erreicht, während die Aktivität von ThX allmählich abnimmt und nach 3 Wochen fast völlig verschwunden ist. ThX besitzt ein vom Thorium verschiedenes chemisches Verhalten; das einzige Reagens, welches beide zu trennen gestattet, ist Ammoniak. Ammoniumcarbonat, Oxalsäure und Natriumphosphat dagegen liefern Fällungen von normaler Aktivität, und die Rückstände von den Filtraten sind inaktiv. Benutzt man die Radioaktivität der Rückstände aus den Filtraten nach Fällung des Thoriums durch NH_3 als Mittel zur Bestimmung der vorhandenen Mengen ThX, so ergiebt sich, dafs die in wechselnden Zeitintervallen zwischen aufeinander folgenden Fällungen erzeugten Mengen sehr wohl mit der Forderung übereinstimmen, dafs ThX durch Thoriumverbb. fortdauernd in konstanter Menge hervorgebracht wird. Die Erzeugung von ThX und die Abnahme seiner Aktivität werden anscheinend durch bekannte Agenzien nicht beeinflufst. Beide Veränderungen gehen unabhängig von dem chemischen und physikalischen Zustand des Moleküls vor sich. Die zur Erhaltung der Radioaktivität des Thoriums über unbegrenzte Zeiträume erforderliche Energiemenge mufs daher in einer neue Arten von Stoff erzeugenden chemischen Umlagerung gefunden werden.

Viele der von den Vff. bei der Unters. der Emanation des Thoriums (l. c.) erhal-

tenen Resultate lassen sich jetzt erklären. Emanationsfähigkeit erscheint als eine Eigenschaft von ThX und nicht des Thoriums und ist proportional der Aktivität des vorhandenen ThX. Die Abnahme und Wiedererlangung der Emanationsfähigkeit von ThX und Thorium sind völlig analog der Abnahme und Wiedererlangung der Radioaktivität. Diese Resultate lassen sich durch die Annahme einer in ThX vor sich gehenden sekundären Umlagerung am einfachsten erklären. Eines der Prodd. ist gasförmig und macht im radioaktiven Zustand die Emanation aus. Diese Veränderung ist einer gewöhnlichen chemischen Rk. anscheinend näher verwandt als die primäre, denn sie wird durch die Bedingungen beeinflufst. Die restliche Aktivität des Thoriums würde sich erklären lassen, wenn die chemische Umlagerung, welche ThX erzeugt, ebenso eine zweite Art aktiven, dem Thorium in seinen Eigenschaften nahe verwandten Stoffes hervorbrächte. Die Ausstrahlungen dieses restlichen Teils bestehen ganz aus im Magnetfeld nicht ablenkbaren Strahlen, während die anderen beiden Komponenten der Radioaktivität des Thoriums sowohl ablenkbare wie nicht ablenkbare Strahlen enthalten. In dieser Hinsicht verhalten sich Uran und Thorium analog (vgl. nachstehendes Ref.). Das Resultat der gegenwärtigen Unters., dafs Radioaktivität die Folge von Umlagerungen ist, bei welchen neue Arten von Stoff gebildet werden, führt zu dem Schlufs, dafs sie die Manifestation einer subatomigen chemischen Umwandlung ist. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 120—21. 23/5. [15/5.].)

FAHRENHORST.

F. Soddy, *Die Radioaktivität des Uraniums*. Während einer in Gemeinschaft mit **E. Rutherford** ausgeführten Unters. der Radioaktivität des Uraniums zeigten sich bedeutende Differenzen zwischen den Resultaten der Vff. und denen früherer Autoren. Diese Unterschiede sind auf die zur Messung der Radioaktivität benutzten Methoden zurückzuführen. Das nach der Methode von CROOKES (Proc. Royal Soc. London **66**. 409; C. **1900**. II. 364) dargestellte UrX ist zwar sehr aktiv gegen die photographische Platte, aber unter gewöhnlichen Umständen fast inaktiv gegen das Elektrometer. Das Uranium, aus welchem es abgeschieden ist, ist inaktiv gegen den sensitiven Film, besitzt aber nahezu normale Aktivität gegen das Elektrometer. Dies ist durch den zweifachen Charakter der Uraniumstrahlung veranlafst (RUTHERFORD, Philos. Mag. **47**. 109). Die α- oder leicht absorbierbare Strahlung ist ohne merkliche Wirkung auf die photographische Platte und bewirkt weitaus den gröfsten Teil des durch das Elektrometer beobachteten Ionisierungseffektes. Die β- oder hindurchgehende Strahlung andererseits bewirkt den ganzen photographischen Effekt, ihre Ionisierungswirkung aber kann, da sie durch Gase wenig absorbiert wird und nur einen kleinen Teil der Gesamtstrahlung ausmacht, ohne besondere Vorrichtungen mittels des Elektrometers nicht beobachtet werden.

UrX besitzt nur die β-, nicht aber die α-Strahlung, da letztere durch das Uranium völlig zurückgehalten wird. Erstere ist im Magnetfelde völlig ablenkbar, letztere aber nicht, hierdurch erklärt sich die Folgerung BECQUEREL's (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 208; C. **1902**. I. 553), welcher nur mit der photographischen Methode arbeitete, dafs die gesamte Uranstrahlung im Magnetfelde ablenkbar sei. Die Entdeckung BECQUEREL's (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 977; C. **1902**. I. 166), dafs inaktives Uranium seine Aktivität mit der Zeit wieder gewinnt, weist daher auf eine kontinuierliche B. von UrX durch Uranium hin. Letztere kann mit Hilfe der β-Strahlung bei ursprünglich UrX-freiem Uranium nach 3 Tagen beobachtet werden. Mit den von CROOKES (l. c.) u. BECQUEREL (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 137; C. **1900**. II. 422) angegebenen Methoden ist es nicht möglich, die α-Strahlung des Uraniums zu entfernen oder auch nur ihre Menge zu verringern. Wie beim Thorium bedingt sie eine restliche Aktivität, welche nur nicht ablenkbare Strahlen enthält, u. ihre Entfernung ist bis jetzt mit chemischen Mitteln noch nicht gelungen. Wie Verss. zeigen, braucht die Strahlung, falls sie eine sekundäre, durch UrX bewirkte

ist, nach Entfernung der erregenden Ursache über ein Jahr, um auf die Hälfte ihres Wertes zu fallen. Es scheint daher wahrscheinlicher, daſs sie ihre Entstehung einer zweiten Art von Nicht-Uranium-Stoff verdankt, welcher aus dem Uranium durch dieselbe Umlagerung wie UrX erzeugt wird. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 121—22. 23/5. [15/5.].) FAHRENHORST.

Giuseppe Bruni, *Über die Unterscheidung zwischen Polymorphismus und chemischer Isomerie.* Die von WEGSCHEIDER (Monatshefte f. Chemie **22**. 917; C. **1902**. I. 163) angegebenen Kennzeichen zur Unterscheidung von Polymorphie u. Isomerie gestatten eigentlich nur den Nachweis von Isomerie, den von Polymorphie höchstens nur im Falle der Enantiotropie der Körper. Vf. weist demgegenüber auf folgende Unterschiede hin: Von zwei polymorphen Körpern hat nur einer einen stabilen F., der des anderen entspricht einem unstabilen Gleichgewichtszustand, während von zwei isomeren Körpern jeder einen stabilen F. im Sinne der Phasentheorie zeigt. Von zwei polymorphen Körpern kann nur einer, und zwar der höher schmelzende, bei Ggw. der flüssigen Phase stabil sein, u. zwar wird, thermodynamisch ausgedrückt, diejenige Modifikation stabil sein, für die bei der gegebenen Temperatur der Wert der Funktion ζ von W. GIBBS geringer sein wird. Bei zwei isomeren Körpern wird jeder von ihnen auf Zusatz des anderen sich wie irgend ein fremder Körper verhalten, d. h. den E. und F. des Lösungsmittels erniedrigen, u. wird man daher bei zwei isomeren Körpern das sonst beobachtete System von zwei Kurven, die sich im kryohydratischen Punkt kreuzen etc., haben. In dieser Weise verhalten sich auch Isomere, die leicht ineinander übergehen, wie für einzelne geometrisch Isomere, ferner für Tautomere u. a. von ROOZEBOOM, BANCROFT, GARELLI u. MONTANARI bereits gezeigt worden und vom Vf. selbst durch eigene Beobachtungen bei den *Fumar-* u. *Maleïnsäuredimethylestern* bestätigt werden kann. Bei Isomeren wird man immer FF., die zwischen denen der beiden Isomeren oder niedriger als ihre FF. liegen, beobachten. Bei polymorphen Körpern dagegen sind intermediäre oder niedrigere FF. als die der beiden untersuchten Körper, sowie ein kryohydratischer Punkt, an welchem beide Arten von Körpern nebeneinander existieren können, absolut unmöglich. So wird, geht man z. B. von der labilen Form des *Benzophenons*, F. 26°, aus, nach Zusatz der stabilen Form, F. 48°, eine vollständige Krystallisation der M. und eine Erhöhung des Thermometers auf 48° statthaben, während beim Hinzufügen der labilen zur stabilen Form keine Veränderung des F. eintreten wird, bezw. man nach dem Erhitzen u. langsamen Abkühlen den E. der labilen Form zurückerhalten wird. Weitere Unterss. sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. I. 386—89.) ROTH.

Ph. A. Guye und **Ed. Mallet**, *Experimentaluntersuchung über die Messung kritischer Konstanten.* (Vgl. Arch. Sc. phys. nat. Genève **13**. 30. 129. 274; C. **1902**. I. 795. 1314.) Es wird eine tabellarische Zusammenstellung der eigenen Beobachtungen der Vff., über die in der früheren Mitteilung berichtet worden ist, u. der Beobachtungen anderer gebracht. Weil viele organische Verbb. vor Erreichung der kritischen Temperatur sich zersetzen, wird man auf die indirekte Bestimmung der kritischen Konstanten in Zukunft mehr Wert legen müssen. Es werden die Kennzeichen der drei Typen von Stoffen entwickelt, derer, die als Gas u. als Fl. zwischen Kp. u. kritischer Temperatur normales Molekulargewicht besitzen, derer die bei niederer Temperatur polymere Flüssigkeits- und einfache Gasmoleküle bilden, und die bei der kritischen Temperatur auch als Fl. depolymerisiert sind, und derer die als Gase und als Fll. bis zur kritischen Temperatur polymerisiert sind. Die von K. MEYER (Z. physik. Ch. **32**. 1; C. **1900**. I. 498) angegebene Methode zur Anwendung des Gesetzes der korrespondierenden Zustände wird am Naphtalin mit gutem Ergebnis ge-

prüft. Immerhin muſs die Methode noch mit Vorsicht angewandt werden. Zur indirekten Bestimmung der kritischen Konstanten eignen sich die Oberflächenspannungen am besten. Auch eine von MATHIAS angegebene Berechnungsmethode giebt bei den Nitrilen gute Resultate. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **13**. 462—89. Genf. 15/5.) BODLÄNDER.

L. C. de Coppet u. W. Müller, *Über die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums und über die elektrische Leitfähigkeit einiger Lösungen von Brom- und Jodbarium und von Chlor-, Brom- und Jodcalcium.* Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Zahlen ergiebt sich, daſs die molekulare Erniedrigung der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums konstant ist oder nur langsam zunimmt; sie ist bei den Jodiden gröſser als bei den Bromiden und bei diesen wieder gröſser als bei den Chloriden; sie ist ferner bei den Ba-Salzen gröſser als bei den entsprechenden Ca-Salzen. Die molekulare elektrische Leitfähigkeit nimmt ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1208—9. 26/5.*) HENLE.

Anorganische Chemie.

C. Söderström, *Krystallform einiger Praseodymverbindungen. Praseodymchlorid,* $PrCl_3 + 7H_2O$. Trikline Tafeln nach (001), isomorph dem von MARIGNAC untersuchten Lanthanchlorid. — *Praseodymchloroplatinat,* $PrCl_3 + PtCl_4 + 12H_2O$. Tetragonal (a : c = 1 : 1,13), optisch einaxig, positive Doppelbrechung, deutliche Spaltbarkeit nach (001). — *Praseodymgoldchlorid,* $PrCl_3 + AuCl_3 + 10H_2O$. Monokline Tafeln nach (010) (0,5025 : 1 : 0,2950, ac = 79° 58′). — *Praseodymplatocyanür,* $2Pr(CN)_3 + 3Pt(CN)_2 + 18H_2O$. Lange, monokline Prismen mit hexagonalem Habitus, völlig übereinstimmend mit dem von TOPSÖE gemessenen Didymplatocyanür. — *Praseodymsulfat,* $Pr_2(SO_4)_3 + 15H_2O$. Monoklin, 0,9296 : 1 : 0,3709, ac = 82° 56′. — *Praseodymsulfat,* $Pr_2(SO_4)_3 + 8H_2O$. Isomorph der analogen, von TOPSÖE gemessenen Erbiumverb. — *Praseodymselenat,* $Pr_2(SeO_4)_3 + 8H_2O$. Monokline Prismen, 1,2735 : 1 : 1,4331, ac = 84° 34′. — *Praseodymoxalat,* $Pr_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$. Monoklin, 1,0893 : 1 : 1,5817, ac = 65° 41′. — *Praseodympropionat,* $Pr(C_3H_5O_2)_3 + 3H_2O$. Monokline Nadeln, isomorph der von MORTON gemessenen entsprechenden Didymverb. (Aus C. v. SCHEELE: „Über Praseodym u. einige seiner Verbindungen", Inaug.-Dissert., Upsala 1900; Z. Krystall. **36**. 194. Ref. BÄCKSTRÖM.) ETZOLD.

Erich Müller u. O. Friedberger, *Die Darstellung überschwefelsaurer Salze durch Elektrolyse ohne Diaphragma.* Elektrolysiert man neutrale Kaliumsulfatlsg. ohne Diaphragma, so ist die durch Analyse und Gasmessung bestimmte Ausbeute an Kaliumpersulfat anfangs etwa 15 $^0/_0$ und sinkt dann allmählich in dem Maſse, als die Lsg. alkalischer wird, auf Null. Zusatz von Kaliumchromat übte keinen befördernden Einfluſs auf die Rk. Das liegt zum Teil daran, daſs durch Reduktion an der Kathode überhaupt nur wenig Persulfat zerstört wird, so daſs der vor Reduktion schützende Einfluſs des Chromats hier nicht zur Geltung kommen kann. In Lsgg., die neben Kaliumsulfat freie Schwefelsäure enthielten, bilden sich ohne Verwendung eines Diaphragmas bei anodischen Stromdichten von 0,48 Amp./qcm 60—70 $^0/_0$ der theoretischen Persulfatmenge; auch hier wurde keine günstige Wirkung des Chromatzusatzes beobachtet. Um zu prüfen, ob die geringe Reduktion an der Kathode durch die geringe Löslichkeit des Kaliumpersulfats veranlaſst war, wurden Versuche mit Ammoniumsulfat in neutraler gesättigter Lsg. angestellt. Hier ist die Reduktion an der Kathode sehr beträchtlich; die Ausbeute war zu Beginn 73 $^0/_0$, fiel infolge der Reduktion bis auf 24 $^0/_0$ und stieg auf Zusatz von Chromat bis auf 82 $^0/_0$. In saurer Lsg. von Ammoniumsulfat hat der Chromatzusatz keinen schützenden Einfluſs.

Es bildet sich in saurer Lsg. an der Kathode nicht der den eigentlichen Schutz bewirkende Nd. von Chromhydroxyd, sondern metallisches Chrom. Nur, wenn die Lsg. alkalisch ist, tritt die schützende Wirkung des Chromats hervor. Andererseits darf aber die Rk. nicht zu stark ammoniakalisch sein, weil sich dabei an der Anode durch Oxydation des Ammoniaks Stickstoff in erheblicher Menge entwickelt. Dagegen erhält man Ausbeuten bis 84 %, wenn man von einer neutralen Ammonsulfatlsg. unter Zusatz von Kaliumchromat ausgeht, mit 0,48 Amp./qcm anodischer Stromdichte elektrolysiert und die Lsg. durch zeitweiligen Zusatz von Schwefelsäure möglichst neutralisiert. Infolge der Vermeidung des Diaphragmas sinkt die Spannung von 8 auf 6 Volt. (Z. f. Elektrochemie **8**. 230—36. 24/4. Dresden.) Bodländer.

Juan Fages, *Über die Einwirkung der Sulfite auf die Nitroprussiate (Reaktion von Bödeker)*. Zum Nachweis der Sulfite dient die rote Färbung, welche dieselben mit nitroprussidnatriumhaltiger Zinksulfatlsg. erzeugen. Ein Zusatz von etwas Ferrocyankalium erhöht die Schärfe dieser Bödeker'schen Rk. Nicht neutrale Sulfitlsgg. müssen zuvor durch $NaHCO_3$ neutral gemacht werden. (Vgl. Bödeker: Liebig's Ann. **117**. 193; C. **61**. 413.) Vf. hat beim eingehenden Studium dieser Rk. folgendes gefunden: 1. Diejenigen Körper, welche durch wechselseitige Einw. die rote Verb. erzeugen, sind Nitroprussidzink u. das Sulfit. Durch Zusatz einer gröfseren Menge Nitroprussidnatrium, als vorgeschrieben, wird die Empfindlichkeit der Rk. (s. u.) gesteigert. 2. Die Fähigkeit zur B. des roten Körpers ist eine allgemeine Eigenschaft der Nitroprussiate u. nicht etwa auf die Zn-Verb. beschränkt. Am ausgeprägtesten ist die Farbe bei den unl. Nitroprussiaten, z. B. des Ni, Co, Zn, Mn, Cu, Cd, Pd, FeO etc. Der entstehende rote Körper ist sl. beim Zn u. Mn, wl. beim Cd, fast oder ganz unl. bei den übrigen Metallen u. wenig beständig. 3. Der rote Körper ist wahrscheinlich ein Additionsprod. des Sulfits mit dem Nitroprussiat, denn er verhält sich deutlich wie ein Gemisch aus beiden Verbb. 4. Das Ferrocyankalium hat keinen direkten Anteil an der B. des roten Körpers, es entfernt einfach einen Teil des schädlich wirkenden $ZnSO_4$-Überschusses u. kann daher durch jedes andere Salz, z. B. durch eine gröfsere Menge von Nitroprussidnatrium, ersetzt werden, welches das Zn fällt, ohne die neutrale Rk. der Lsg. zu beeinflussen u. mit dem Sulfit oder Nitroprussiat zu reagieren. Ein Überschufs an Ferrocyankalium ist direkt schädlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1143—45. [20/5.*].) Düsterbehn.

H. Moissan u. **P. Lebeau**, *Studium der Schwefelfluoride und -oxyfluoride.* (Ann. Chim. Phys. [7] **26**. 145—78. Juni. — C. **1900**. I. 1009. 1010; II. 9; **1901**. I. 662.) Henle.

de Forcrand u. **Fonzes-Diacon**, *Über einige physikalische Eigenschaften des Tellurwasserstoffs.* Tellurwasserstoff läfst sich bequem durch Zersetzen von *Aluminiumtellurid* mit W. oder verd. SS. gewinnen; Aluminiumtellurid ist durch Zusammenschmelzen von Te und Al zu erhalten und bildet eine graue metallische M. von der Zus. Al_2Te_3. Die Zers. der Verb. geschieht am zweckmäfsigsten mit einer Lsg. von Metaphosphorsäure. Von dem derart dargestellten Tellurwasserstoff haben die Vff. Kp., F. u. D. bestimmt, es ergab sich Kp. 0°, F. —48°, D^{-20}. 2,57; das Molekularvolum beträgt 49,75. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1209—11. 26/5.*) Henle.

de Forcrand u. **Fonzes-Diacon**, *Untersuchungen über die Wasserstoffverbindungen der Metalloide der zweiten Gruppe.* (Ann. Chim. Phys. [7] **26**. 247—71. Juni. — C. **1902**. I. 452. 519. 559; ferner vorstehendes Ref.) Henle.

H. Rebenstorff, *Einfache Versuche über Löslichkeit von Chlorwasserstoff.* Will man sich damit begnügen, das Emporsteigen von W. in ein mit HCl-Gas gefülltes

Probierröhrchen zu zeigen, so gießt man in ein Taucherröhrchen mit seitlicher Öffnung (Z. physik.-chem. Unterr. **13.** 250) etwa 1 ccm stark konz. HCl und tröpfelt etwas H_2SO_4 hinzu, wobei man die kleine Öffnung mit dem dritten Finger verschlossen hält, drückt den mit einem Gummifingerling versehenen Daumen fest auf die Mündung des Röhrchens und öffnet dieses unter W. Das gleiche Verf. der Füllung mit HCl kann auch bei Benutzung eines größeren Gefäßes angewandt werden, das mit einem luftdicht schließenden Stopfen und einer durch diesen hindurchgeführten, zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhre versehen ist. (Z. physik.-chem. Unterr. **15.** 160. Mai. Dresden.) DÜSTERBEHN.

L. T. Thorne u. E. H. Jeffers, *Mitteilung über die Reinigung der Salzsäure von Arsen.* Um Salzsäure vollkommen von Arsen zu befreien, empfehlen Vff. folgende Modifikation der REINSCH'schen Probe auf Arsen, welche auch vor der kürzlich (The Analyst **27.** 48) empfohlenen Methode der Reinigung mittels HBr oder Br u. SO_2 den Vorzug verdient. Man verdünnt die arsenhaltige Salzsäure auf D. ca. 1,10, erhitzt zum Sieden u. bringt ein Stück feine, vorher schwach geglühte Kupfergaze in die Fl. Die Gaze soll aus möglichst reinem Kupfer bestehen u. auf den Quadratzoll ca. 100 Maschen besitzen. Hat man einige Liter Fl., so soll die Gaze ca. 4 Zoll im Quadrat groß sein u. $1^1/_2$—2 mal lose um einen unten abgeplatteten Glasstab gewickelt werden, da sie sich so leicht in die Fl. eintauchen u. herausnehmen läßt. Man hält nun die S. eine Stunde im Sieden, wobei sich die Gaze mehr oder weniger schwärzt; man ersetzt dann das geschwärzte Kupfernetz durch ein frisches u. wiederholt das so oft, bis die Gaze völlig blank bleibt auch nach einstündigem Kochen. Man bringt nun die Fl., ohne sie abkühlen zu lassen, in eine Retorte u. destilliert über ein neues Stück Kupfergaze. Das erste Fünftel des Destillats wird verworfen, u. in der Retorte werden 100 - 200 ccm zurückgelassen. Man erhält auf diese Weise, selbst wenn man nicht die reinste Handelssäure anwendet, eine absolut arsenfreie Salzsäure, welche besonders für die Arsenbestimmung nach der MARSH-BERZELIUS-Probe gebraucht werden kann. (Proceedings Chem. Soc. **18.** 118—20. 23/5. [15/5.].) FAHRENHORST.

Henri Moissan, *Zersetzung von Calciumammonium und Lithiumammonium durch Chlorammonium.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27.** 423—25. 20/5. — C. **1901.** II. 1297.) HENLE.

Henri Moissan, *Elektrolyse von Chlorammonium in Lösung von flüssigem Ammoniak.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27.** 425—27. 20/5. — C. **1901.** II. 1297.) HENLE.

Henri Moissan, *Einwirkung von Metallammoniumverbindungen auf Schwefelwasserstoff.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27.** 427—29. 20/5. — C. **1901.** II. 1331.) HENLE.

S. Tanatar, *Eine Darstellungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure* Nach SABANEJEFF (Z. anorg. Ch. **20.** 21; C. **99.** I. 817) entstehen bei der Zers. von Hydrazinnitrat reichliche Mengen *Stickstoffwasserstoffsäure*, N_3H. Die gleiche S. bildet sich bei der Einw. von Chlorstickstoff auf Hydrazin (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 1399; C. **99.** II. 9). — *Hydrazin* und *Hydroxylamin* für sich lassen sich durch Oxydation nicht in N_3H umwandeln; oxydiert man aber ein äquimolekulares Gemisch beider in saurer Lsg. mit H_2O_2 oder CrO_3, so erhält man reichliche Mengen Stickstoffwasserstoffsäure. — 2 g Hydrazinsulfat und 1,5 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden in h., stark mit Schwefelsäure angesäuertem W. gel., 100 ccm 3%ig. Hydroperoxydlsg. hinzugegeben und destilliert, bis das Kondensat mit Silbernitrat nicht mehr einen weißen, in Salpetersäure völlig l. Nd. gab. Ausbeute: 24,3% der Theorie. — Als in die sd. Hydrazin-Hydroxylaminlsg. eine stark mit Schwefelsäure ange-

säuerte Lsg. von 2—3 g K-Dichromat eintropfte, stieg die Ausbeute sogar auf 29,3% der Theorie. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1810—11. 24/5. [7/5.] Chem. Lab. d. Neuruss. Univ. Odessa.) STELZNER.

H. Hoyermann, *Über künstliche Diamanten.* Durch die Arbeiten MOISSAN's über künstliche Diamanten ist Vf. zu ähnlichen Verss. veranlaſst worden. Er benutzte jedoch statt der elektrischen Energie das GOLDSCHMIDTsche Verf., um die nötigen hohen Temperaturen zu erzielen. Ein ca. 2 Liter fassender Graphittiegel wurde mit Zuckerkohle oder feinem Graphit und mit einem Gemisch äquivalenter Mengen Eisenoxyd und Aluminium beschickt, durch eine Zündpille entzündet und der Tiegel nach beendeter Rk. in h. W. geworfen. Bei der Verarbeitung des Regulus nach MOISSAN hinterblieben mit bloſsem Auge unterscheidbare Diamanten. Auch ein Gemenge von Eisenoxyd mit Lithiumoxyd und Aluminium lieferte einige gut krystallisierte Diamanten von auffallender Gröſse. Verschiedene Verss. mit Silber-Baryum-Mangan-Calcium und Titan-Eisenlegierungen gaben zum Teil keine Resultate. Nur die Silber- und Titanlegierung enthielt Diamanten. Wenn es gelingen wird, ein mit KW-stoff gesättigtes Metall oder eine Legierung desselben bei einer gewissen hohen Temperatur und unter hohem Druck lange flüssig oder breiig zu erhalten, z. B. in einer Stahlblockbombe, so lieſsen sich gröſsere Diamanten erwarten. (Chem.-Ztg. **26**. 481—83. 28/5.) WOY.

Edmund O. von Lippmann, *Ein Beitrag zur Borsäure-Frage.* Ein dem Vf. zur Unters. übergebener Nd., der sich allmählich in einem zur Konzentration von Citronensaft dienenden Vakuumapp. abgesetzt hatte, bestand aus wasserfreiem Calciumsulfat u. einem (basischen?) Calciumcitrat u. enthielt auſserdem etwa 0,5% Borsäure. Da angenommen werden muſste, daſs die letztere aus dem Boden in die Pflanze gelangt war, wurden vom Vf. käufliche Citronensäfte, Citronen, Apfelsinen u. einige andere Südfrüchte auf die Ggw. von Borsäure untersucht. In den meisten Fällen ergaben diese Objekte — bei den rohen Früchten sowohl die Schale, wie der Saft — eine intensive Borsäurerk. (Chem.-Ztg. **26**. 465. 24/5.) DÜSTERBEHN.

C. Chabrié, *Beitrag zur Kenntnis der Cäsiumverbindungen.* Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1901**. I. 875; II. 617. Nachzutragen: *Cäsiummetavanadat*, $CsVdO_3$, dargestellt durch Kochen von 3,65 g Vanadinsäureanhydrid und 6,5 g Cäsiumcarbonat in 25 ccm W.; beim Abkühlen der filtrierten u. schwach eingedampften Lsg. scheiden sich Krystalle aus, deren Zus. der Formel $CsVdO_3$ entspricht. (Ann. Chim. Phys. [7] **26**. 212—28. Juni.) HENLE.

Henri Moissan, *Über das Lithiumsilicid.* Die dem fl. Siliciumhydrür Si_2H_6 (MOISSAN u. SMILES, C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 569; C. **1902**. I. 845) entsprechenden Silicide des K und Na konnten nur mit Mühe und nur in geringer Menge rein erhalten werden, dagegen lieſs sich das *Lithiumsilicid*, Si_2Li_6, leicht in folgender Weise dartellen: Zerriebenes, nach dem Verf. von VIGOUROUX (Ann. Chim. Phys. [7] **12**. 5; C. **97**. II. 831) dargestelltes Si wird mit überschüssigem Li im Vakuum langsam innerhalb 2—3 Stunden auf Dunkelrotglut erhitzt und der verbleibende Li-Überschuſs sodannn im Vakuum zwischen 400 u. 500° abdestilliert. Kleine, dunkel indigoblaue, sehr hygroskopische Krystalle, D. ungefähr 1,12, zers. sich im Vakuum oberhalb 600°. — H reagiert erst oberhalb 600° auf das Si_2Li_6 unter B. von Lithiumhydrür. Fluor und Chlor reagieren unter Erglühen der M. bereits bei gelinder Wärme, Br u. J erst bei Dunkelrotglut. An der Luft oder im O-Strom erhitzt, verbrennt das Silicid. S, Se, Te u. P reagieren mit dem Silicid äuſserst lebhaft, As u. Sb dagegen weit weniger energisch. Das Lithiumsilicid besitzt stark reduzierende Eigenschaften, es reduziert Cr_2O_3, Fe_2O_3 u.

die Manganoxyde bei Dunkelrotglut unter Glüherscheinungen, zers. Kalk, aber nicht Thonerde. Wird ein Stückchen des Silicids auf Schwefelsäuremonohydrat geworfen, so wird es glühend u. gerät in rotierende Bewegung, wie Kalium auf W.; gleichzeitig erfolgt Entw. von H_2S u. Abscheidung von S. Mit Salpetersäuremonohydrat erfolgt die Rk. explosionsartig. Mit Salzsäure reagiert das Silicid unter Glüherscheinungen, doch mäfsigt die das Silicid rasch umhüllende Kieselsäureschicht die Rk. bald. Mit verd. HCl entwickelt sich ein an der Luft selbstentzündliches Gemisch von H u. Siliciumwasserstoff. Wird das Silicid in wenig W. geworfen, so entw. sich unter Abscheidung von Kieselsäure ebenfalls ein selbstentzündliches Gemisch von H u. Siliciumwasserstoff. Mäfsigt man indessen die Rk., indem man das Silicid in einem Reagensglas zunächst mit Glycerin übergiefst, dieses dann mit W. überschichtet u. das Rohr darauf in ein mit W. gefülltes Glas umkehrt, so entwickelt sich reiner H. Ebenso entsteht reiner H bei der Einw. von Natron- oder Kalilauge auf das Silicid. In den beiden letzten Fällen wird das entstehende SiH_4 u. Si_2H_6 durch das vorhandene Alkali zers. Eine wasserfreie äth. HCl-Lsg. reagiert auf das Silicid nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1083—87. [12/5.*].) Düsterbehn.

Henri Gautier, *Über die Bedingungen für Bildung und Beständigkeit der Hydride und Nitride der alkalischen Erden.* Das durch Erhitzen einer Cd-Sr-Legierung mit H zu gewinnende *Strontiumhydrid* (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 100; C. **1902**. I. 397) vermag erhebliche Mengen von H zu kondensieren. Die Absorption von H durch die Legierung beginnt bei ca. 340°; beim Erhitzen auf 470° kann man deutlich eine Entwickelung von H wahrnehmen, bei ca. 570° findet eine zweite Wasserstoffabsorption statt, und bei 675° beginnt das Hydrid zu dissociieren. Ganz ebenso verhält sich *Bariumhydrid*, dagegen ist das *Calciumhydrid*, dessen Dissociationstemperatur gleichfalls bei ca. 675° liegt, nicht im stande, H zu kondensieren. — Die Absorption von N durch die Cd-Legierungen der alkal. Erdmetalle beginnt erst bei 600°, die resultierenden Nitride sind sehr beständig und werden durch Erhitzen auf 1000° noch nicht zers. Ba- u. Sr-Hydrid vermögen auch Stickstoff in der Kälte zu kondensieren, bei 600° ist der H der beiden Hydride teilweise durch N ersetzt; Calciumhydrid wird erst bei 700° in Nitrid übergeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1108—11. 12/5.*) Henle.

V. Rothmund, *Über die Bildung von Calciumcarbid.* (Z. anorg. Ch. **31**. 136 bis 145. 16/5. Göttingen. Inst. f. physik. Chem. — C. **1902**. I. 1045.) Bodländer.

F. Willy Hinrichsen, *Über das Verbindungsgewicht des Calciums. II.* Vf. hat eine Kontrolle seiner früheren Bestimmungen (Z. physik. Ch. **39**. 311; C. **1902**. I. 172) in der Weise ausgeführt, dafs er statt des isländischen Kalkspats russischen Doppelspat zur Analyse verwendete. Derselbe enthielt 0,012 °/₀ Kieselsäure und 0,054 °/₀ Eisen, sowie Spuren von Magnesium. Die Versuchsanordnung war die frühere. Vf. gelangte zu dem Wert Ca = 40,139, bezw. 40,136. Dafs diese Zahl etwas niedriger ist als der mit isländischem Kalkspat erhaltene Wert (40,142), wird nach dem Vf. durch die Anwesenheit von Mg verursacht. Verss., das Verbindungsgewicht des Calciums durch Überführung von CaO in Chlorid oder Sulfat zu bestimmen, schlugen fehl infolge partieller Sublimation des Oxyds; hierauf ist wohl auch der niedrige Wert einiger früheren mit natürlichem Kalkspat ausgeführten Bestimmungen zurückzuführen. Dafs mit künstlich dargestelltem Calciumsalz niedrigere Zahlen erhalten werden, ist nach dem Vf. durch die Unmöglichkeit, das eingeschlossene W. durch Trocknung ohne teilweise Zers. vollständig zu entfernen, bedingt. Immerhin stimmt die Zahl des Vf.'s mit dem von Richards an reinem $CaCl_2$ gefundenen Wert 40,126 so gut überein, dafs die von der Atomgewichtskommission

angenommene Zahl Ca = 40,1 als absolut sicher gelten kann. (Z. physik. Ch. **40**. 746—49. 20/5. Berlin. II. chem. Lab. d. Univ.) Böttger.

Henri Moissan, *Über einige Eigenschaften des geschmolzenen Kalkes*. (Ann. Chim. Phys. [7] **26**. 280—88. Juni. — C. **1902**. I. 560.) Henle.

W. Plotnikow, *Über die Verbindungen von Aluminiumbromid mit Brom und Schwefelkohlenstoff*. (Z. anorg. Ch. **31**. 127—35. 16/5. Kiew. — C. **1901**. I. 1193; II. 1221.) Bodländer.

L. L. de Koninck, *Eine neue Reaktion für Mangan, Nitrate, Chlorate, Bleisuperoxyd etc. Die Zusammensetzung der Perchlorüre des Bleies und Mangans.* Löst man irgend eine Manganverb. in rauchender Salzsäure, kocht auf und giebt 1—2 Tropfen Salpetersäure, D. 1,35—1,40, zu, so wird die Fl. dunkelgrünschwarz mit gelblichem Stich durch B. von $MnCl_4$, welches möglicherweise eine der Chlorplatinsäure, H_2PtCl_6, analoge Chlormangansäure, H_2MnCl_6, darstellt. In konz. salzsaurer Lsg. ist diese Verb. sehr haltbar, und nur durch anhaltendes Kochen verschwindet die Färbung, vermutlich infolge Konzentrationsverminderung. Verdünnung mit W. bringt sie sofort zum Verschwinden. An Stelle von Salpetersäure bringen auch Nitrate, Chlorate, Hypochlorite, Chromate, Bleisuperoxyd die Färbung hervor. Vf. verwendet eine 0,36%ige Lsg. von $Mn_2Cl_4 \cdot 8H_2O$, welche also 1 mg Mn in 1 ccm enthält. Die Rkk. geben nicht Natriumbromat, Kaliumperchlorat, Natriumsuperoxyd, Kaliumpersulfat, Brom und sehr überraschender Weise auch Minium und Natriumnitrit nicht. Natriumbromat kann somit nicht nach der Formel:

$$NaBrO_3 + 6HCl = NaCl + Br + 5Cl + 3H_2O$$

zersetzt werden. Der Unterschied der Wirkungsweise von Nitraten und Nitriten zeigt sich durch folgende Formeln:

$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + 2Cl + 2H_2O$$
$$HNO_2 + HCl = NOCl + H_2O.$$

Bei der Behandlung von Minium mit konz. HCl bildet sich ein Perchlorür, welches mit gelber Farbe in der Salzsäure lösl. bleibt, dem man die Formel $PbCl_4$ zugeteilt hat. Da die Manganrk. nicht eintritt, wird man dieser Chlorverb. eine andere Formel beilegen müssen, so dafs die Zers. etwa erfolgt:

$$Pb_3O_4 + 8HCl = 2PbCl_3 + PbCl_2 + 4H_2O;$$

entsprechend würde die Zers. des Oxyds sich nach der Formel vollziehen:

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_3 + Cl + 2H_2O.$$

Möglicherweise findet aber auch eine Wechselzers. nach der Formel statt:

$$2PbCl_4 + Mn_2Cl_4 \rightleftarrows 2PbCl_2 + 2MnCl_4.$$

Darauf deutet einerseits die Entfärbung des $MnCl_4$, Färbung durch $PbCl_2$, hin, andererseits das Eintreten der $MnCl_4$-Färbung auch durch Minium, sobald eine mit Manganchlorür gesättigte Salzsäure verwendet wird. Dem Vf. mangelt es an Zeit, diese Rkk. durchzustudieren. (Bulletin de l'association belge des Chimistes **16**. 94 bis 98. Februar. Laboratoire de chimie analytique de l'université de Liège.) Woy.

G. Bodländer u. **O. Storbeck**, *Beiträge zur Kenntnis der Cuproverbindungen.* I. Man kennt noch nicht die Spannung, die nötig ist, um Cuproionen aus einer normalen Lsg. ihrer Salze auszuscheiden, und man kennt auch nicht die Menge der Cuproionen in irgend einer Lsg. einer Cuproverb., u. ebenso weifs man nicht, ob die Cuproionen die Formel $Cu^{\cdot}$ oder $Cu_2^{\cdot\cdot}$ besitzen. Zur Lsg. dieser Fragen wollten die

Vff. zunächst die Löslichkeit des Cuprochlorids in W. bestimmen, weil anzunehmen war, daſs in dieser Lsg. das Kupfer vorwiegend und in meſsbarer Menge in Form freier Cuproionen vorhanden sei. Es ergab sich aber, daſs das Cuprochlorid von W. teilweise zersetzt wird nach der Gleichung:

$$2\,CuCl \rightleftarrows CuCl_2 + Cu$$

oder

$$Cu_2Cl_2 \rightleftarrows CuCl_2 + Cu.$$

Daneben erfolgt noch ein hydrolytischer Zerfall des Cuprochlorids in Kupferhydroxydul und Salzsäure. Das ohne Zers. in Lsg. gehende Cuprokupfer ist in der Lsg. nicht völlig in Form der einfachen Moleküle oder freier Cuproionen vorhanden, sondern zum Teil in komplexen Cuproverbb., die sich unter Addition der Chlorionen des Cuprochlorids ebenso bilden wie bei der Auflösung des Cuprochlorids in Chlorkalium oder Salzsäure. Welche Formel diese komplexen Verbb. besitzen, und wie viel sich von ihnen bildet, wenn eine gewisse Menge von Chlorionen neben festem Kupferchlorür vorhanden ist, muſste durch besondere Unterss. über die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten nach den von Bodländer (Festschrift, Braunschweig, S. 153; C. **1901**. II. 1109) beschriebenen Typen und über die Löslichkeit von Kupferchlorür in Chlorkaliumlsgg. verschiedener Konzentration ermittelt werden. Es ergab sich auf verschiedenen Wegen übereinstimmend, daſs das Cuprokupfer in Lsgg., die für Chlorionen unter 0,5-normal sind, vorwiegend in Form der Ionen $CuCl_2'$, in konzentrierteren Lsgg. in Form der Ionen $CuCl_3''$ vorhanden seien. Daſs die komplexen Ionen nur 1 Atom Kupfer enthalten, konnte mit gröſster Sicherheit festgestellt werden. Daraus folgt aber noch nicht, daſs auch die freien Cuproionen einatomig seien. In analytisch meſsbarer Menge kommen freie Cuproionen nur in Lsgg. vor, die für Chlorionen weniger als 0,05-normal sind. Es wurde versucht, über die Formel der freien Cuproionen dadurch Aufschluſs zu gewinnen, daſs die Löslichkeit des Cuprochlorids in Lsgg. mit geringen Mengen Chlorkalium bestimmt wurde. Ermittelt wurde die Menge des gesamten Cuprokupfers, des Cuprikupfers und des Chlors. Aus dem Chlorgehalt lieſs sich die Menge des komplexen Cuprokupfers und daraus die der freien Cuproionen berechnen. Es hätte eine Entscheidung zwischen der Formel $Cu^{\cdot}$ oder $Cu_2^{\cdot\cdot}$ gefunden werden können, wenn festgestellt wurde, ob das Verhältnis Cupriionen: (Cuproionen)^2 oder Cupriionen: Cuproionen konstant sei, oder ob das Löslichkeitsprodukt Cuproionen $\times$ Chlorionen oder Cuproionen $\times$ (Chlorionen)^2 einen konstanten Wert besitze. Da es aber wegen der Unsicherheit unserer Kenntnis der Dissociation des Cuprichlorids, namentlich in Ggw. von Chlorkalium und wegen der Versuchsfehler nicht möglich war, konstante Werte für den einen oder den anderen Ausdruck zu erhalten, konnte eine Entscheidung noch nicht getroffen werden. Die Versuche werden fortgesetzt. (Z. anorg. Ch. **31**. 1—41. Braunschweig. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule. 16/5.) Bodländer.

Fernand Ducatte, *Darstellung und Eigenschaften der Chlor-, Brom- und Jodsulfowismutite des Kupfers.* Gleich den Halogenbleisalzen (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1061; C. **1902**. I. 1349) vereinigen sich auch CuCl, CuBr u. CuJ mit Bi_2S_3 zu Sulfowismutiten, es entstehen gut krystallisierte, halogenhaltige Produkte. *Kupferchlorsulfowismutit*, $2\,Cu_2S\cdot Bi_2S_3\cdot 2\,BiSCl$, glänzende Nadeln oder geriefelte Plättchen, bronzegrau, bei gewöhnlicher Temperatur in W. unl., D. 6,78. In pulverisiertem Zustand giebt die Verb. an sd. W. Cl ab, mit Mineralsäuren entwickelt sie H_2S; bei Rotglühhitze oxydiert sie sich, entwickelt SO_2 und hinterläſst Cu- und Bi-Oxyd. — *Kupferbromsulfowismutit*, $2\,Cu_2S\cdot Bi_2S_3\cdot 2\,BiSBr$, glänzende, bronzegraue Nadeln, unl. in h. W., D. 6,41. Bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, giebt in Pulverform schon in der Kälte an W. etwas Br ab; zers. sich mit Mineralsäuren unter Entw. von H_2S, entwickelt bei hoher Temperatur SO_2 u. schm. unter Hinter-

lassung von Bi_2O_3 und CuO. — *Kupferjodsulfowismutit*, $2Cu_2S \cdot Bi_2S_3 \cdot 2BiSJ$, feine Nadeln oder glänzende Plättchen, bronzegrau, D. 6,50. Wird in pulverisiertem Zustande durch W. schon in der Kälte unter Abgabe von J zersetzt, entwickelt mit Mineralsäuren H_2S; oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft unter Entw. von SO_2 und schm. unter Hinterlassung von Bi_2O_3 und CuO. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1212—13. 26/5.*) HENLE.

Henri Moissan, *Neue Behandlung des Niobits; Darstellung und Eigenschaften der Niobiumschmelze*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 429—34. 20/5. — C. **1901**. II. 393.) HENLE.

Henri Moissan, *Über die Darstellung des Tantals im elektrischen Ofen und über seine Eigenschaften*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 434—38. 20/5. — C. **1902**. I. 521.) HENLE.

Organische Chemie.

W. Ipatjew, *Pyrogenetische Kontaktreaktionen organischer Verbindungen*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 315—23. — C. **1902**. I. 973.) LUTZ.

P. Poni, *Notiz über die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf sekundäres Pentan*. Vf. hat früher (Analele Academiei romane **23**. 1; C. **1900**. II. 452; Ann. scient. de l'Univ. de Jassy **1**. 205; C. **1901**. I. 60) gezeigt, dafs bei der Einw. von rauchender HNO_3 auf *sekundäres Pentan* neben CO_2 zwei voneinander verschiedene feste Körper, ein Nitroderivat und eine S., gebildet werden; weitere Unterss. über die Natur derselben haben ergeben, dafs die Nitroverb. aus einem Gemisch von *Trinitroisopentan* und *Dinitroisobutan* besteht, und dafs die fragliche S. als *Oxyisobuttersäure* anzusprechen ist. Eine Trennung der beiden Nitroverbb. hat sich nicht ausführen lassen; das Gemisch ist ll. in A., l. in Ä. und CS_2, krystallisiert aus A. in Prismen und schm. bei 194—197°. Die Oxyisobuttersäure, $C_4H_8O_3$, krystallisiert in seidenglänzenden Nadeln vom F. 70—71° und ist ll. in W., A., Ä., h. Bzl., wl. in k. Bzl. Ihr Ba-Salz, $Ba(C_4H_7O_3)_2$, bildet nadelförmige Krystalle (aus W.) u. ist ll. in W. — Die Entstehung der genannten Verbb. aus dem sekundären Pentan läfst sich durch folgende Gleichungen erklären:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2CH_3 + 3HNO_3 = 3H_2O + (CH_3)_2CNO_2 \cdot CHNO_2 \cdot CH_2NO_2;$$
$$(CH_3)_2CNO_2 \cdot CHNO_2 \cdot CH_2NO_2 \longrightarrow (CH_3)_2CNO_2 \cdot CH_2NO_2;$$
$$(CH_3)_2CNO_2 \cdot CH_2NO_2 \longrightarrow (CH_3)_2COH \cdot CO_2H.$$

(Ann. scient. de l'Univ. de Jassy **2**. 52—58. [30/1.*].) HENLE.

Paul Sabatier u. **J. B. Senderens**, *Synthese verschiedener Petrole*; *Beitrag zur Theorie der Bildung der natürlichen Petrole*. Wird Acetylen bei gewöhnlicher oder mäfsig erhöhter Temperatur durch einen Überschufs von H in Ggw. von fein verteiltem Ni hydriert, so bilden sich als Nebenprod. fl. Kondensationsprodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1173; C. **99**. I. 1270), die in ihren Eigenschaften dem *amerikanischen Petroleum* gleichen. Andererseits liefern die durch Überleiten von Acetylen über fein verteiltes Ni bei 200° entstehenden fl. Kondensationsprodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 187; C. **1900**. II. 528) bei darauffolgender Hydrierung durch überschüssigen H in Ggw. von Ni ein Gemisch von Methan- u. Naphten-KW-stoffen, welches dem *kaukasischen Petroleum* sehr ähnlich ist. Wird diese nachträgliche Hydrierung bei einer Temperatur oberhalb 300° ausgeführt, so zers. sich ein Teil der Cyklohexane wieder, u. das Gemisch enthält ungesättigte cyklische KW-stoffe, entspricht also dem *galizischen Petroleum*. Wird das Acetylen, mit etwas H

gemischt, über das Ni geleitet, so entsteht ein zwischen dem amerikanischen u. kaukasischen liegendes Petroleum.

Es läfst sich aus diesen Synthesen folgende Erklärung für die B. des natürlichen Petroleums ableiten: Man mufs annehmen, dafs im Erdinneren freie Alkali- oder Erdalkalimetalle u. ebenfalls Carbide dieser Metalle sich finden. Beim Eindringen von W. liefern dieselben H u. Acetylen: Diese beiden Gase, in wechselndem Verhältnis gemischt, treffen auf ihrem Wege fein verteilte Metalle, wie Ni, Co, Fe, reagieren mit diesen in der oben angegebenen Weise u. veranlassen so die B. der verschiedenen Petroleumarten. Diese Hypothese hat vor den anderen den Vorzug, gleichzeitig die Verschiedenheit der bekannten Petroleumsorten zu erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1185—88. [26/5.*].) Düsterbehn.

Paul Sabatier u. **J. B. Senderens**, *Hydrogenation der Äthylenkohlenwasserstoffe durch die Kontaktmethode.* Unter den gleichen Bedingungen, wie sie früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1358. **130**. 1761. **131**. 40; C. **97**. II. 257. **1900**. II. 240 u. 312) bei der Reduktion des Äthylens beschrieben worden sind, haben Vff. auch die Hydrogenation des Propylens, Trimethyläthylens, β-Hexens u. α-Oktens studiert. *Propylen* wird durch Ni in Ggw. eines H-Überschusses unterhalb 160° glatt zu Propan, *Trimethyläthylen* zu Methylbutan vom Kp. 29—30°, *β-Hexen* (Kp. 65—67°) zu n. Hexan vom Kp. 68—69° u. *α-Okten* oder Caprylen (Kp. 122—124°) zu Oktan vom Kp. 124° (korr.) reduziert. Oberhalb 200° oder in Ggw. einer ungenügenden Menge H erfolgt eine teilweise Sprengung der Kohlenstoffkette unter B. einfacherer Methan-KW-stoffe u. einer kleinen Menge von Kondensationsprodd. Reines Propylen wird bei 350° durch das Ni in analoger Weise wie reines Äthylen zers.

Platinschwarz reagiert mit Propylen fast genau wie das Ni. — In Ggw. von frisch reduziertem Cu wird das Propylen bei 260° u. das α-Okten bei 215° langsam u. unvollständig, aber ohne Zers. zu Propan, bezw. Oktan reduziert, dagegen erfolgte mit dem Trimethyläthylen u. β-Hexen zwischen 190 u. 320° keine Rk. Frisch reduziertes Cu vermag demnach nur die α-Äthylen-KW-stoffe zu reduzieren. Bestätigt wird diese Beobachtung durch die Umwandlung des Styrols in Äthylbenzol (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1254; C. **1901**. II. 201). Wie zu erwarten war, vermag das Cu die Hydrogenation des cyklischen Kerns des *Limonens* nicht herbeizuführen, dagegen wird die in α-Stellung befindliche CH_2-Gruppe in Ggw. eines H-Überschusses bei 190° angegriffen u. ein *KW-stoff*, $C_{10}H_{18}$, Kp. 170° (korr.), D°. 0,827, erzeugt, wodurch die Formel des Limonens, $CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot C(CH_3):CH_2$, bestätigt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1127—30. [20/5.*].) Düsterbehn.

Jean Billitzer, *Über die saure Natur des Acetylens.* Wenn Acetylen eine, wenn auch schwache, Säure wäre, sollte man erwarten, dafs es in Lsgg. von Basen leichter l. sein müfste als in W. Der Versuch ergab nur für Barytwasser, Kalkwasser u. Ammoniak eine geringe Vermehrung der Löslichkeit, für Natronlauge, Kalilauge, Natriumsulfat und Schwefelsäure eine ziemlich beträchtliche Erniedrigung. Es kann aber diese Erniedrigung durch die blofse Wirkung des Fremdkörpers herbeigeführt sein, und es kann diese Erniedrigung die erhöhende Wirkung der Salzbildung überkompensiert haben. Versuche mit Äthylen, bei welchem eine Salzbildung nicht zu erwarten ist, ergaben, dafs Natriumsulfat die Löslichkeit des Äthylens ebenso stark erniedrigt wie die des Acetylens. Dagegen erniedrigen Kalilauge und Natronlauge die Löslichkeit des Acetylens weniger als die des Äthylens. Daraus schliefst der Vf., dafs die Differenz durch die chemische Wirkung der Basen, d. h. durch die Salzbildung hervorgerufen sei, und berechnet auf Grund dieser Annahme die Hydrolyse des in der Lsg. vorhandenen Carbids und daraus die Dissociation des Acetylens. Es ergiebt sich, dafs eine bei Atmosphärendruck mit Acetylen gesättigte Lösung

etwa $^1/_{4000}$ der Acidität einer Kohlensäurelösung besitzt. (Z. physik. Ch. **40**. 535 544. 13/5.) Bodländer.

O. Sandmann, *Über einige neue Reaktionen des Calciumcarbids und des Acetylens.* Leitet man Tetrachlorkohlenstoffdampf enthaltendes Acetylen durch ein erhitztes, schwer schmelzbares Glasrohr, so scheidet sich Rufs ab nach der Gleichung:

$$2C_2H_2 + CCl_4 = 5C + 4HCl.$$

Ganz analog zers. sich Acetylen mit CS_2, $CHCl_3$, $CHBr_3$ unter C-Ausscheidung und unter Nebenb. von $CaCl_2$, $CaBr_2$, Calciumpolysulfiden und Wasserstoff.

Calciumcarbid zersetzt sich mit einem Überschufs von Kaliumrhodonat nach der Gleichung:

$$CaC_2 + 5KCNS = CaS_5 + 5KCN + 2C.$$

Acetylen wirkt auf Kaliumrhodonat in zwei Phasen:

$$KCNS + C_2H_2 = KCN + H_2S + 2C.$$
$$2KCN + H_2S = K_2S + 2HCN.$$

Ähnliche Resultate haben Conroy, Heslop und Shores (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 320; C. **1901**. 1. 1278) erhalten. (Z. f. angew. Ch. **15**. 543—45. 3/6.) Woy.

I. Kondakow, *Zur Frage über die Isomerisation ungesättigter Alkohole und gesättigter Glykole.* Im Anschlufs an die Mitteilung von A. Lieben (Monatshefte f. Chemie **23**. 60—75; C. **1902**. I. 852) erinnert Vf. daran, dafs die von Lieben bezüglich der Isomerisation der α-Glykole (1,2-Diole) ausgesprochene Anschauung die gleiche sei, wie er sie 1899 (J. pr. Chem. [2] **60**. 264; C. **99**. II. 1120) zum Ausdruck gebracht habe. Weiter sei die von Lieben für die Isomerisation derjenigen β-Glykole (1,3-Diole), in welchen zwischen den beiden Hydroxylen sich ein noch mit H verbundenes C-Atom befindet, gegebene Erklärung identisch mit der von ihm 1896 für solche Glykole vorausgesagten. Gleichzeitig bemerkt Vf., dafs die von Lieben für die Glykole von verschiedener Konstitution gewählten Isomerisationsbedingungen sehr ungleichartig und nicht immer anwendbar für richtige Verallgemeinerungen seien. (Chem.-Ztg. **26**. 469—70. 24/5. Dorpat. Lab. d. pharm. Instit.) Düsterbehn.

Wilhelm Wislicenus u. Anton Endres, *Über Nitrierung mittels Äthylnitrat.* (Vgl. J. Thiele, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 666; C. **1900**. I. 807; W. Wislicenus, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 773; C. **1900**. I. 864.) Verbb. mit reaktionsfähigen Methylengruppen liefern mit Äthylnitrat bei Ggw. von Na oder Na-Äthylat Na-Salze von Isonitrokörpern (Nitronsäuren nach Bamberger's Nomenklatur, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 54; C. **1902**. I. 401):

$$X\cdot CH_2\cdot Y + C_2H_5O\cdot NO_2 + NaOC_2H_5 = X\cdot C(:NO\cdot ONa)\cdot Y + 2C_2H_5\cdot OH.$$

Aus *Phenylessigester*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, und Äthylnitrat in Ä. erhält man bei Ggw. von Na-Draht + einer Spur A. den *Na-Phenylisonitroessigester*, $C_6H_5\cdot C(:NO\cdot ONa)\cdot COOC_2H_5$, als gelbliche, krümelige Masse. Die wss. Lsg. des Salzes scheidet beim Ansäuern ein Öl ab, das sich beim Stehen gelblich färbt und nicht unzers. destillierbar ist; bei der Behandlung mit sd. Natronlauge tritt Verseifung zu *Phenylnitromethan*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NO_2$, ein. — Der aus dem Na-Salz durch SS. in Freiheit gesetzte Phenylnitroessigester färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv braunrot, ist also die Isoverb. $C_6H_5\cdot C(:NO\cdot OH)\cdot COOC_2H_5$; er isomerisiert sich — anscheinend etwas langsamer als Phenylisonitromethan — beim Stehen zu dem gewöhnlichen *Phenylnitroessigester*, $C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot COOC_2H_5$, der sich mit $FeCl_3$ nicht mehr färbt. — Aus Benzylcyanid u. Amylnitrit (ebenso gut ist Äthylnitrit verwendbar) erhält man nach Frost (Liebig's Ann. **250**. 163) Isonitrosobenzylcyanid; läfst man in eine ge-

kühlte Na-Äthylatlsg. ein äquimolekulares Gemisch von Benzylcyanid u. Äthylnitrat einfließen, so scheidet sich zu 70—80% der Theorie die Na-Verb. des *Phenylisonitroacetonitrils*, $C_6H_5 \cdot C(:NO \cdot ONa) \cdot CN$, als bräunliche, nach dem Waschen mit Ä. rein weiße Krystallmasse ab, die sich in A. mit $FeCl_3$ intensiv dunkelgrünbraun färbt. — Ag-Salz, $C_8H_5O_2N_2Ag$. Hellgelbes, krystallinisches Pulver; verpufft beim Erhitzen. — Durch Zerlegen mit verd. Schwefelsäure liefert das Na-Salz den freien Isonitrokörper als krystallinische M.; die alkoh. Lsg. derselben giebt mit $FeCl_3$ eine braungrüne, im durchfallenden Licht dunkelrote Fl. — Die Isonitroverb. verschmiert leicht, ist nicht unzers. destillierbar und spaltet beim Behandeln mit Wasserdampf salpetrige S. ab unter B. von kleineren Mengen *Dicyanstilben* (*Diphenylmaleïnsäurenitril*), $C_6H_5 \cdot C(CN):C(CN) \cdot C_6H_5$ (F. 158—159°). — Durch Zinkstaub in eisgekühlter alkal. Lsg. läßt sich das Phenylisonitroacetonitril recht glatt zum *Isonitrosobenzylcyanid*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CN$, reduzieren; Blättchen aus W.; F. 128° (vgl. A. MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1314; LIEBIG's Ann. **250**. 163). — Beim Kochen des Na-Salzes der Isonitroverb. mit starker Natronlauge u. Ansäuern der Lsg. wurde ebenfalls in guter Ausbeute *Phenylnitromethan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ (Kp_{16}. 118—119°), bezw. primär *Phenylisonitromethan*, $C_6H_5 \cdot CH(:NO \cdot OH)$, F. 74—76° (vgl. HANTZSCH, SCHULZE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 699; C. **96**. I. 958), gewonnen, so daß erstere Verb. jetzt bequem zugänglich ist. — Kocht man Na-Phenylisonitroacetonitril mit alkoh. Salzsäure, so giebt das Filtrat vom NaCl und NH_4Cl, eine öldurchtränkte Krystallmasse; das nicht weiter zu reinigende Öl färbt sich mit $FeCl_3$ rot, die Krystalle waren Dicyanstilben. — Letzteres ging beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in *Diphenylmaleïnsäureanhydrid*, $C_6H_5 \cdot C{<}\frac{\qquad}{CO \cdot O \cdot CO}{>}C \cdot C_6H_5$, über; gelbe Prismen aus CS_2; F. 155° (vgl. REIMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 743). — Bei einem Versuch, das Ag-Salz des Phenylisonitroacetonitrils durch zehnstündiges Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° zu esterifizieren, wurde lediglich Isonitrosobenzylcyanid erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1755—62. 24/5. [30/4.] Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.)

STELZNER.

K. Krassuski, *Über die Bildung von Aldehyden und Ketonen aus α-chlorsubstituierten Alkoholen.* Vf. hat bereits früher (C. **1902**. I. 628) gezeigt, daß bei der Einw. von W. auf Halogenverbb. der Äthylenkohlenwasserstoffe als primäre Reaktionsprodd. Monochlorhydrine der Glykole gebildet werden, als Endprodd., wie bekannt, Ketone u. Aldehyde. Die letzteren müssen sich also auch aus den Monochlorhydrinen bilden.

Einwirkung von Wasser auf das Monochlorhydrin des Trimethyläthylens. Dasselbe wird durch Addition von ClOH zu Trimethyläthylen (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 12; C. **1901**. II. 995) gewonnen und hat Kp_{760}. 140 bis 142°. Schon beim Kochen des Chlorhydrins mit 15 Tln. W. am Rückflußkühler erhält man Methylisopropylketon; es resultiert in einer Ausbeute von 90%, wenn man das Chlorhydrin in zugeschmolzenen Röhren 8 Stdn. bei 100° erhitzt. Die Zers. ist vollkommen, wenn die Rk. unter gleichen Bedingungen bei 140° vorgenommen wird. Das *Methylisopropylketon* hat einen Kp. 93—94°; D^0_0. 0,8224; D^{20}_0. 0,8031. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2C(OH)CHClCH_3 = (CH_3)_2CHCOCH_3 + HCl.$$

Einwirkung von Wasser auf Glykolchlorhydrin. Beim Erhitzen desselben mit 10 Tln. W. bei 100° (5 Stdn.) werden nur 50% zerlegt. Neben CH_3CHO bildet sich auch Äthylenglykol. — 1-Chlor-2-hydroxypropan wurde nach OPPENHEIM (LIEBIG's Ann. Spl. **6**. 367) durch Einw. von H_2SO_4 (D. 1,830) auf Allylchlorid dargestellt. Das Chlorhydrin wird durch W. bei 100° in geringem Maße bei 140 bis 160° vollständiger zersetzt nach den Gleichungen:

$$CH_3CHOHCH_2Cl = CH_3COCH_3 + HCl;$$
$$CH_3CHOHCH_2Cl = CH_3CH_2CHO + HCl.$$

Das *2-Chlor-3-hydroxybutan*, $CH_3CH(OH)CHClCH_3$, wird durch Anlagerung von ClOH an Pseudobutylen, aus sekundärem Butyljodid oder Pseudobutylenbromid, dargestellt. Kp. 136—137,5°; $D^0{}_0$. 1,0868; $D^{18}{}_0$. 1,0692. Ausbeute 50°/₀ der Theorie. — Das Monochlorhydrin wird bei zehnstündigem Erhitzen mit 10 Tln. W. auf 100° zu 80°/₀, bei dreistündigem auf 120° vollständig zersetzt. Es resultiert in fast theoretischer Ausbeute Methyläthylketon vom Kp. 80—81°:

$$CH_3CH(OH)CHClCH_3 = CH_3COCH_2CH_3 + HCl.$$

Das vom Vf. dargestelle 1-Chlor-2-hydroxy-2-methylpropan (l. c.), $(CH_3)_2C(OH)CHCl$, zersetzt sich leicht, mit W. auf 100° erhitzt, unter B. von Isobutyraldehyd:

$$(CH_3)_2C(OH)CH_2Cl = (CH_3)_2CHCHO + HCl.$$

Das Monochlorhydrin des Hexylens aus Mannit, durch Anlagerung von ClOH an Hexylen dargestellt, ist in W. nur wl. Kocht man das Monochlorhydrin mit 6 Tln. W. 7 Stdn., so werden 50°/₀ desselben zers., wobei sich das entsprechende Keton und HCl bilden. — Chlorhexylalkohol, $(CH_3)_2C(OH)CCl(CH_3)_2$, von Eltekow (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **14**. 390) durch Anlagerung von ClOH an Tetramethyläthylen dargestellt, wird durch W. (10 Tle.) schon bei Zimmertemperatur in Pinakolin und HCl zersetzt. — Aus dem dargelegten folgt, daſs die Zers. der α-Chloralkohole durch W. in die entsprechenden Ketone oder Aldehyde und HCl derjenigen der Halogenverbb. der Äthylenkohlenwasserstoffe vollkommen analog ist.

Zersetzung der α-chlorsubstituierten Alkohole beim Erhitzen. Man erhält hierbei Aldehyde oder Ketone und HCl. Diese wirkt weiter auf den unzersetzten Teil der Monochlorhydrine ein unter B. von Bichloriden. — Wird Glykolchlorhydrin in zugeschmolzener Röhre 10 Stdn. auf 184° erhitzt, so erhält man Aldehyd, zum Teil verharzt, und Äthylenchlorid. — 1-Chlor-2-hydroxypropan giebt, unter gleichen Bedingungen erhitzt, Aceton und Propylenchlorid. Der gleichzeitig gebildete Propylaldehyd geht in harzartige Prodd. über. — 2-Chlor-3-hydroxybutan giebt Methyläthylketon u. harzartige Kondensationsprodd. desselben. — Aus 1-Chlor-2-hydroxy-2-methylpropan erhält man Isobutylaldehyd und ein Gemisch ungesättigter Chloride, C_4H_7Cl. — Das Monochlorhydrin des Trimethyläthylens zersetzt sich schon bei 155° unter B. von Methylisopropylketon und eines noch nicht untersuchten Kondensationsprod. desselben. — Beim Erhiten des Monochlorhydrins des Tetramethyläthylens bei 100° erfolgt bereits Zers. in Pinakolin u. HCl. — Die Zers. der α-chlorsubstituierten Alkohole beim Erhitzen mit W. erfolgt bei niedrigerer Temperatur, als wenn sie für sich allein erhitzt werden. Als anormale Produkte treten hierbei Aldehyde und Ketone auf, in welche die primär gebildeten Oxyde durch die isomerisierende Wirkung der entstehenden Säure übergehen. Wird die letztere im Entstehen beseitigt, so erhält man nur die entsprechenden Oxyde, wie die folgenden Verss. zeigen:

20 g Monochlorhydrin des Trimethyläthylens werden mit 200 g W. u. 80 g PbO in zugeschmolzenem Kolben 2 Stdn. lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach 20 Stdn. wird im Wasserdampfstrom destilliert. Es resultieren 7 g Trimethyläthylenoxyd vom Kp. 73—78°. Dasselbe vereinigt sich mit Wasser bei Zimmertemperatur:

$$(CH_3)_2C(OH)\cdot CHCl\cdot CH_3 = (CH_3)_2C\overset{O}{\frown}CH\cdot CH_3 + HCl;$$

$$(CH_3)_2C\overset{O}{\frown}CH\cdot CH_3 + H_2O = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3.$$

Für die weiteren Verss. wurden auf 1 Mol. des α-Chloralkohols 75 Mol. W. u.

$^1/_4$ vom Gewicht desselben PbO genommen. — 1-Chlor-2-hydroxypropan wird mit PbO 48 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Als Reaktionsprod. resultiert Propylenoxyd. — Das Monochlorhydrin des Pseudobutylens reagiert sehr langsam. Auch nach 2 Wochen ist die Rk. noch nicht beendet. Man erhält Pseudobutylenoxyd nach der Gleichung:

$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CH_3 = CH_3\overbrace{CH-CH}^{O}\cdot CH_3 + HCl.$$

Die Rk. mit 1-Chlor-2-hydroxy-2-methylpropan ist schon nach 1 Tage vollendet unter B. des entsprechenden Oxyds:

$$(CH_3)_2COH\cdot CHCl = (CH_3)_2\overbrace{C-CH_2}^{O} + HCl.$$

Das Monochlorhydrin des Hexylens aus Mannit giebt nach 2 Tagen das entsprechende Hexylenoxyd vom Kp. 109—112°. Beim Verseifen mit W. bei 100° erhält man einen krystallinischen *Hexylenglykol*, $C_6H_{14}O_2$, vom F. 60° und Kp. 204 bis 206°, dessen Struktur noch nicht festgestellt ist.

Anstatt PbO kann man auch andere Oxyde verwenden, die durch W. nicht zersetzbare Chloride liefern, z. B. Ag_2O. Dasselbe giebt mit dem Chlorhydrin des Trimethyläthylens in wss. Lsg. Trimethyläthylenoxyd. Man kann nicht nur frisch gefälltes, sondern auch bei 110° getrocknetes Ag_2O benutzen. Nimmt man ein Metalloxyd, dessen Chlorid durch W. hydrolysiert wird, so erhält man nicht die organischen Oxyde, sondern infolge der Isomerisation durch freie S. Ketone oder Aldehyde. Ein Versuch des Vf.'s mit ZnO und dem Monochlorhydrin des Trimethyläthylens bestätigt das Gesagte. Über die Einw. von ZnO, PbO, Ag_2O auf α-chlorsubstituierte Alkohole bei Ausschluſs von W. liegen zum Teil sich widerspechende Angaben vor. Vf. stellte deshalb einige Verss. nach dieser Richtung hin an. Bei der Dest. des Isobutylenmonochlorhydrins über ZnO wird Isobutyraldehyd erhalten. Trimethyläthylenchlorhydrin giebt unter gleichen Bedingungen Methylisopropylketon. Mit PbO giebt das letztere Chlorhydrin das Trimethyläthylenoxyd, mit Ag_2O ebenfalls. Das 1-Chlor-2-hydroxy-2-methylpropan zers. sich, über Ag_2O destilliert, unter B. von Isobutylenoxyd. Bei der Verwendung von Ag_2O und PbO erhält man neben den organischen Oxyden stets geringe Mengen von Aldehyden u. Ketonen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 287—315. 24/4. St. Petersburg. Univ.-Lab.)

LUTZ.

L. Bouveault und **A. Wahl**, *Ein Verfahren zur stufenweisen Synthese der Aldehyde.* Das *Nitroisobutylen* $(CH_3)_2C:CH\cdot NO_2$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 1212; C. **1901**. I. 218) geht bei der Reduktion durch Al-Amalgam oder Zinkstaub u. Essigsäure (unter Vermeidung eines Überschusses der letzteren) in das *Oxim* des *Isobutyraldehyds*, $(CH_3)_2CH\cdot CH:NOH$, vom Kp. 140° über. Zu erklären ist dieser Reaktionsverlauf durch die Annahme einer intermediären B. des Hydroxylaminderivates $(CH_3)_2C:CH\cdot NHOH$. Dieser Übergang eines Nitroderivates eines ungesättigten KW-stoffs in ein Aldoxim scheint allgemeiner Natur zu sein, denn auch das *Nitrostyrol*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot NO_2$, liefert bei der Einw. von Al-Amalgam oder Zinkstaub u. Essigsäure das *Oxim des Phenylacetaldehyds*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:NOH$, vom F. 103°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1145—47. [20/5.*].) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault u. **A. Wahl**, *Synthese von Aldehyden der Fettreihe mit Hilfe von Nitromethan.* Das von L. HENRY (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **33**. 412; C. **97**. II. 337) durch Kondensation von Isovaleral und Nitromethan dargestellte *Nitroisohexanol*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2NO_2$, läſst sich mit Hilfe von wasserfreiem $ZnCl_2$ in *Nitroisohexylen*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CHNO_2$, überführen, hellgelbe, zu

Thränen reizende Fl. von scharfem Geruch; Kp_{10}. 80—81°, D_0°. 0,995; leicht flüchtig mit Wasserdampf, nimmt 1 Mol. Br auf und reagiert lebhaft mit reduzierenden Agentien. Reduktion mit Zn und Essigsäure liefert in vorzüglicher Ausbeute *Isobutylacetaldoxim*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:NOH$, farblose Fl. von ziemlich unangenehmem Geruch; Kp_{20}. 90—91°, D_0°. 0,910. Durch Kochen des Oxims mit verd. H_2SO_4 erhält man den bereits von Rossi (Liebig's Ann. **133**. 178; C. **65**. 361) beschriebenen *Isobutylacetaldehyd*, Kp_{760}. 120—125°. — *Önanthol* u. Nitromethan lassen sich mit Hilfe von konz. KOH oder in äther. Lsg. mit Hilfe von Na-Draht zu *Nitrooktanol* kondensieren, hellgelbe Fl., Kp_{10}. 138—140° unter geringer Zers., welche, durch $ZnCl_2$ entwässert, in *Nitrooktylen*, $CH_3(CH_2)_5CH:CHNO_2$, übergeht, hellgelbe, Fl. von unangenehmem Geruch; Kp_8. 113—115°, D_0°. 0,970. Bei der Reduktion mit Zn und Essigsäure liefert sie *Oktanaldoxim*, $CH_3(CH_2)_6CH:NOH$, farblose Krystalle (aus PAe.), F. 56°, Kp_{10}. 120—125°, welche durch Verseifung in *Caprylaldehyd* übergehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1226—28. 26/5.*) Henle.

A. Wohl u. Franz Frank, *Über das Acetal des Crotonaldehyds und die Überführung desselben in Methyltriose (Methylglycerinaldehyd)*. Das Verf., welches die Synthese des *r*-Glycerinaldehyds aus Akroleïn (Wohl, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1796. 2394; C. **98**. II. 419. 1008) ermöglichte, liefs sich auch auf den *Crotonaldehyd*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot CHO$, übertragen. Letzteren erhält man in einer Ausbeute von 40 bis 50 g aus 200 g Acetaldehyd, wenn man die in der Vorschrift von Orndorff u. Newbury (Monatshefte f. Chemie **13**. 516) angegebene Menge K-Carbonat von 10 g auf ca. 2 g vermindert und das Gemisch 18—20 Stdn. bei etwa 13° sich selbst überläfst. — Beim Eintragen in mit trockenem HCl-Gas gesättigten absol. A. geht der Aldehyd in *β-Chlorbutyracetal*, $CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$, über, wobei die Ausbeute $^2/_3$ der Theorie erreicht; Öl; Kp_{12}. 70—71°; D^{17}. 0,975; unl. in W.; mischbar mit A., Bzl., Eg., Chlf., PAe. — Durch ganz langsames Destillieren der mit der drei- bis vierfachen Menge gepulverten, trockenen Ätzkalis gemischten Chlorverb. aus einer Kupferretorte bei 140—150° und Fraktionieren des Prod. am 10-Kugelrohr erhält man 70—80°/$_0$ der Theorie an *Crotonacetal*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot C(OC_2H_5)_2$; leicht bewegliche Fl.; Kp. 146—148°; D^{17}. 0,8475; unl. in W.; mischbar mit A., Ä., PAe., Bzl., Aceton; riecht ähnlich wie Akroleïnacetal, jedoch schwächer. — Wird, in der neunfachen Menge W. verteilt, von 6°/$_0$ig. $KMnO_4$-Lsg. bei 2—4° zu *Methylglycerinaldehydacetal*, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OC_2H_5)_2$, oxydiert; geruchlose, schwer bewegliche Fl. von bitterem, brennendem Geschmack; Kp_{12}. 114—116°; D^{17}. 1,0498; mischbar mit W., A., Ä., Chlf., Bzl., Aceton, PAe. — Die Verseifung des Acetals mit der zehnfachen Menge $^1/_{10}$-n. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur lieferte innerhalb 3 Tagen den *Methylglycerinaldehyd*, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$, als farblosen Sirup von süfsem, nachher etwas bitterlichem Geschmack; mischbar mit W. u. A.; das Reduktionsvermögen dieser Methyltriose beträgt nur 60°/$_0$ von dem des Traubenzuckers. — Phenylosazon, $C_{16}H_{18}ON_4$. Hellgelbes Krystallpulver aus Bzl.; schm. bei 171,5° (korr.), zers. sich bei 198° unter Gasentw.; ll. in A., Ä., Chlf., h. Bzl.; fast unl. in PAe. — Benzylphenylhydrazon, $C_{17}H_{20}O_2N_2$. Farblose Krystalle aus Ä.; F. 116°; ll. in k. A., h. Bzl., Ä.; wl. in h. PAe., Eg. — Das *β-Oxybutyracetal*, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$, ist durch direkte Acetalisierung des Aldols nicht erhältlich, läfst sich aber leicht durch 40stündiges Schütteln von *β*-Chlorbutyracetal mit $^5/_4$ der berechneten Menge Na-Hydroxyd in 30 Tln. W. bei 112—115° darstellen. Leicht bewegliche Fl. von nur schwachem Geruch; Kp_{12}. 79—81°; Kp_{760}. 190—195°; l. in ca. 5 Tln. W.; ll. in A., Ä.; war mit $KMnO_4$, CrO_3 oder H_2O_2 nicht zum Acetessigaldehydacetal zu oxydieren und gab mit Brom in Soda ein halogenhaltiges Prod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1904—10. 24/5. [12/5.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

R. v. Walther, *Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der Alkyloxysäuren.* (Vorläufige Mitteilung.) *Äthoxyessigester* ist von Heintz aus der Äthoxyessigsäure durch Veresterung, von Henry aus Chloressigester und Natriumäthylat gewonnen worden. Vf. beobachtete, dafs bei der Rk. zwischen Chloressigester mit Äthylatlsgg. in kleinen Portionen zuerst glänzende Blättchen von Natriumverbb. abgeschieden werden und erst bei 150° Chlornatrium; der gebildete Ester scheint nicht einheitlich zu sein. Bei gröfseren Ansätzen verläuft die Rk. energischer. Chloracetamid und Natriumäthylat verhalten sich ähnlich, liefern aber in befriedigender Ausbeute *Äthoxyacetamid*, $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$; schöne Prismen, F. 80°. — *1-Methoxyphenoxylessigsäureamid*, $C_9H_{11}O_3N = C_6H_4(OCH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. B. Glatt aus Guajakolnatrium und Chloracetamid. Nadeln. F. 138°. Identisch mit der Verb. aus Methoxyphenoxylessigester und Ammoniak. — Die Alkyl- und besonders Aryloxysäureester kondensieren sich leicht mit anderen Verbb. in Ggw. von Natriumäthylat. — *Phenoxacetylbenzylcyanid*, $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2CO\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5$. B. Aus Phenoxylessigester und Benzylcyanid durch Natriumäthylat. Glänzende Blättchen. F. 125°. Ist sehr reaktionsfähig. — *α-Phenoxyl-γ-benzoylaceton*, $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. B. Aus Phenoxylessigester und Acetophenon. Glänzende Blättchen. Durch die Aryloxylgruppen ist die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen sehr gesteigert. (J. pr. Chem. [2] **65**. 479—80. 6/5. [März.] Dresden.) Rassow.

Ch. Porcher, *Versuch zur Zerlegung der Monochlorsulfoessigsäure.* Die nach den Angaben von Andreasch (Monatshefte f. Chemie 7. 158; C. **86**. 760) aus Sulfurylchlorid und Chloressigsäure darstellbare *Monochlorsulfoessigsäure*, $CHCl(SO_3H)\cdot CO_2H$, deren Ba-Salz durch Erhitzen mit Br im Rohr in Chlorbrommethylsulfonsäure, $CHClBrSO_3H$, übergeführt wird, besitzt, ebenso wie letztgenannte Verb., ein asymmetrisches C-Atom und mufs demgemäfs in aktive Komponenten spaltbar sein. Vf. hat in der That mit Hilfe des Cinchonins eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Modifikation der Chlorsulfoessigsäure erhalten, doch haben sich diese Körper bisher noch nicht in reinem Zustande darstellen lassen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 438—41. 20/5. Lyon. Chem. Lab. d. Tierarzneischule.) Henle.

Franz Russ, *Über Nioboxalsäure.* Ein reines Salz einer Nioboxalsäure erhielt der Vf. durch Schmelzen von 16 g Niobsäure mit 24,7 g Kaliumcarbonat, Lösen in W., Abfiltrieren u. Eintragen der Lsg. in eine Lsg. von 45 g Oxalsäure. Das durch direkte Krystallisation oder durch Fällung mit Aceton erhaltene Salz bildet „kugelförmige" Krystalle und hat die Formel $Nb_2O_5\cdot 3K_2O\cdot 6C_2O_3\cdot 4H_2O$. In analoger Weise wurde ein Natriumsalz $Nb_2O_5\cdot 3Na_2O\cdot 6C_2O_3\cdot 8H_2O$, ein Ammonsalz $Nb_2O_5\cdot 3(NH_4)_2O\cdot 6C_2O_3\cdot 3H_2O$ und ein Rubidiumsalz $Nb_2O_5\cdot 3Rb_2O\cdot 6C_2O_3\cdot 4H_2O$ dargestellt. Es gelang nicht, Salze des Typus $Nb_2O_5\cdot 5K_2O\cdot 10C_2O_3$ zu gewinnen. Es wurde eine freie Nioboxalsäure der Formel $Nb_2O_5\cdot C_2O_3\cdot 4H_2O$ erhalten, die sich leicht durch W. zersetzt. Es wird das Verhalten der Nioboxalsäure gegen Lsgg. von Reagenzien u. im trockenen Zustande gegen Chlor, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorwasserstoff und Schwefelkohlenstoff beschrieben. Auch wurden die Leitfähigkeiten der Lsgg. der Säure u. der Salze gemessen. Eine Trennung der Tantalsäure von der Niobsäure mit Hilfe der komplexen Oxalate gelang nicht. (Z. anorg. Ch. **31**. 42 bis 91. 16/5. Prag. Deutsche techn. Hochschule.) Bodländer.

Copaux, *Über Alkalikobaltioxalate.* Alkalikobaltioxalate lassen sich bequem durch Oxydation einer Lsg. von Kobaltooxalat in Alkalioxalat mit PbO_2 gewinnen: man löst Kobaltooxalat, welches ein rosenrotes, in W. u. SS. wl. Krystallpulver darstellt, bei Siedehitze in einem hinreichenden Überschufs von Alkalioxalat, kühlt auf 40° ab, fügt das Doppelte der theoretisch erforderlicher Menge an PbO_2 hinzu, ver-

setzt mit Essigsäure, schüttelt kräftig durch, filtriert und verdampft im Vakuum oder fällt mit A. Zur Darst. der Na- und Li-Salze geht man zweckmäfsiger von einer konz. Acetatlsg. aus, welche mit PbO_2 und darauf mit Oxalsäure versetzt wird. Dargestellt und analysiert wurden folgende Salze: $Co_2(C_2O_4)_6(NH_4)_6 + 6H_2O$, krystallisiert monoklin. — $Co_2(C_2O_4)_6K_6 + 7H_2O$, krystallisiert triklin. — $Co_2(C_2O_4)_6Rb_6 + 8H_2O$, rhombisch. — $Co_2(C_2O_4)_6Na_6 + 10H_2O$, monoklin. — $Co_2(C_2O_4)_6Li_6 + 12H_2O$, triklin. — $Co_2(C_2O_4)_{24}K_6Na_{18} + 32H_2O$, quadratisch. — $Co_2(C_2O_4)_6Rb_3Na_3 + 5H_2O$, monoklin. — $Co_2(C_2O_4)_6(NH_4)_3Na_3 + 7H_2O$, monoklin.

Die Kobaltioxalate sind undurchsichtige, grüne, polychroitische Salze, l. in W.; durch Hitze werden sie unter CO_2-Abgabe zers., durch $CaCl_2$ sind sie in reinem Zustand nicht fällbar. Bemerkenswert ist, dafs die Salze des Ammoniums, Kaliums und Rubidiums im Gegensatz zu den entsprechenden untereinander isomorphen Fe-, Al- u. Cr-Verbb. in Krystallform und Zus. voneinander abweichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1214—16. 26/5.*) Henle.

M. Conrad u. **H. Reinbach**, *Über halogensubstituierte Malonsäuren und deren Derivate*. Die Darst. halogenierter Malonsäureester bietet keine Schwierigkeit, die entsprechenden freien SS. waren aber bisher schwer zugänglich (vgl. Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1374; C. **1902**. I. 1089). — Die *Monochlormalonsäure*, $Cl·CH(COOH)_2$, ist von Conrad und Guthzeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 603) durch Verseifung ihrer Ester bereitet worden; man erhält sie direkt durch Eintröpfeln der berechneten Menge Sulfurylchlorid in eine Lsg. von Malonsäure in wasserfreiem Ä. — Pb-Salz, $C_3HO_4Cl·Pb$. Weifser Nd. — Das Anilinsalz, $Cl·CH(COOH,NH_2·C_6H_5)_2$, scheidet sich beim Neutralisieren einer konz. wss. Lsg. der S. mit Anilin als Krystallbrei ab; Tafeln aus w. W.; F. 118° unter Zers.; in sd. W. unter Entw. von CO_2 l. — Durch Einleiten von HCl-Gas in die methylalkoh. Lsg. der S. entsteht der Methylester (Kp. 220°), welcher mit alkoh. Ammoniak das bei 170° schm. Amid (Conrad, Bischoff, Liebig's Ann. **209**. 231) liefert. — Die Angabe R. Blank's (DRP. 95268), dafs bei der Einw. von Anilin auf Chlormalonsäure Anilinomalonsäure entsteht, können die Vff. nicht bestätigen. — *Dichlormalonsäure*, $Cl_2C(COOH)_2$, liefs sich durch Zutropfen von 27,5 g Sulfurylchlorid zu 10,4 g fein zerriebener, mit 100 ccm wasserfreiem Ä. übergossener Malonsäure gewinnen. Der nicht erstarrende Rückstand der Ä.-Lsg. wurde mit 12 ccm A. vermischt und mit HCl-Gas behandelt. Der so gewonnene Dimethylester (Kp. 231—234°) ergab mit alkoh. Ammoniak Dichlormalonylamid (F. 203°; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2993), neben bei 98° schm. Dichloracetamid. — Anilinsalz, $Cl_2C(COOH,NH_2·C_6H_5)_2$. Krystallinisch; F. 105° unter Zers.; spaltet beim Lösen in h. W. CO_2 ab. — Zur Darst. der *Monobrommalonsäure*, $Br·CH(COOH)_2$, welche Petrieff (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **10**. 65) nur in kleiner Menge durch Reduktion der dibromierten S. mit Na-Amalgam erhalten hat, trägt man die berechnete Quantität Brom in eine wss. Lsg. von saurem malonsaurem Na ein, oder man übergiefst 10,4 g Malonsäure mit 75 ccm Ä. und läfst unter Schütteln langsam 16 g Brom eintropfen. Die Ausbeute ist in beiden Fällen quantitativ. Hygroskopische Krystalle; F. ca. 113° unter Entw. von CO_2. — Pb-Salz. Krystallinischer Nd. — K-Salz, C_3HO_4BrK. Nädelchen. — Der mittels alkoh. Salzsäure bereitete Methylester sd. bei 215—225° und gab mit Anilin den von den Vff. vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 512; C. **1902**. I. 657) beschriebenen Anilinomalonsäuremethylester. Die l. c. erwähnte Anilinomalonsäure und deren Anilinsalz hatte Reissert (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 383; C. **98**. I. 828) bereits früher bei der Einw. von Anilinchlorhydrat auf eine wss. Dioxyweinsäurelsg. erhalten. — *Methylester der Chlorbrommalonsäure*, $CClBr(COOCH_3)_2$. Aus der zugehörigen S. (Conrad, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2995) und methylalkoh. Salzsäure gewonnen; glasglänzende Prismen; F. 37°. — Bei der Einw. von Brom auf ein Gemisch von

Malonsäure und rotem Phosphor erhielten AUWERS u. BERNHARDI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2227) Tribromessigsäure; nach PETRIEFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 400; **8**. 730; **11**. 414) soll eine wss. oder äther. Malonsäurelösung mit Brom nur geringe Mengen Dibrommalonsäure, dagegen, neben etwas Dibromessigsäure, hauptsächlich Tribromessigsäure ergeben. Die Vff. fanden indessen, dafs man *Dibrommalonsäure*, $CBr_2(COOH)_2$, leicht und in sehr guter Ausbeute bereiten kann, wenn man 20,8 g Malonsäure mit 20 ccm verd. Chlor- oder Bromwasserstoffsäure übergiefst und unter Eiskühlung und stetem Umrühren 64 g Brom langsam zutropfen läfst. Die reine S. schm. bei 147° unter Entw. von CO_2; sie ist ll. in W., A., Ä.; wl. in Bzl., PAe., konz. SS.; beim Erwärmen der wss. Lsg. auf 50—60° spaltet sich CO_2 ab. — Pb-Salz, $C_3O_4Br_2Pb$. Nädelchen; zers. sich beim Erhitzen explosionsartig. — K-Salz, $C_3O_4Br_2K_2$. Nädelchen; verpufft beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohle; ll. in W. — Ag-Salz. Krystallinisch; lichtempfindlich; färbt sich beim Erhitzen rötlich und verpufft dann. — Anilinsalz, $CBr_2(COOH,NH_2\cdot C_6H_5)_2$. Krystallinisch; F. 113° unter Entw. von CO_2; wl. in A., Ä., etwas leichter in W.; die wss. Lsg. entwickelt schon bei 25° CO_2 unter B. von dibromessigsaurem Anilin, $CHBr_2\cdot COOH,NH_2\cdot C_6H_5$, das beim Erkalten auskrystallisiert. — Beim Einleiten von HCl-Gas in die methylalkoh. Lsg. der Dibrommalonsäure wurde der schon von BISCHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1277; C. **96**. II. 17) beschriebene Dimethylester (Nadeln aus Ä., Chlf. oder Holzgeist; F. 64°) gewonnen. — Trägt man 13 g Dibrommalonsäure allmählich in eine k. Lsg. von 9 g Natronhydrat in 25 ccm W. ein und erwärmt dann 2—3 Stdn., so bildet sich in recht befriedigender Ausbeute das Na-Salz der *Mesoxalsäure*, $C_3H_2O_6Na_2$, das man mit wenig W. und dann mit verd. Essigsäure auswäscht; 100 Tle. W. von 23° l. etwa 4,2 g des Salzes. — Die beste Ausbeute (9 g) an *Dianilinomalonsäuredimethylester*, $(C_6H_5\cdot NH)_2C(COOCH_3)_2$, (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 521; C. **1902**. I. 659), erzielt man durch schwaches Erwärmen von 29 g Dibrommalonester und 18,6 g Anilin mit einer methylalkoh. Lsg. von 25 g K-Acetat. Dafs hierbei primär Mesoxalester entsteht, folgt aus der Beobachtung, dafs man beim Zufügen von 3,6 g Anilin u. 1,2 g Eg., bezw. der äquivalenten Menge Salzsäure zu einer wss. Lsg. von 1,8 g Na-Mesoxalat, sofort einen voluminösen, flockigen Nd. von dianilinomalonsaurem Anilin, $(C_6H_5\cdot NH)_2C(COOH,NH_2\cdot C_6H_5)_2$, erhält. Das in Ä., k. A. u. W. nur wl. Salz schm. bei 120° unter CO_2-Entw. und wird auch beim Kochen mit W. zers.; Natronlauge oder Salzsäure spalten in der wss. Lsg. Mesoxalsäure ab. — Zur Gewinnung von *Benzylbrommalonsäuredimethylester*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CBr(COOCH_3)_2$, wurde *Benzylmalonsäuredimethylester* (Kp. 282—285°; erhalten aus 39,6 g Malonsäuredimethylester, 4,6 g Na, gel. in 50 g Methylalkohol, und 25,3 g Benzylchlorid) in äther. Lsg. bromiert. — Der gebromte Ester (harte Prismen aus Methylalkohol; F. 56°) enthält das Halogen im Malonsäurerest, denn bei der Verseifung mit Natronlauge lieferte er, neben Zimmtsäure, *Benzyltartronsäure*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH)(COOH)_2$, vom F. 147°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1813—21. 24/5. [3/5.] Chem. Lab. d. forstl. Hochschule. Aschaffenburg.) STELZNER.

E. E. Blaise, *Über eine neue Dimethylglutarsäure.* Der durch Kondensation von Bromisobuttersäureester mit Trioxymethylen zu gewinnende Oxypivalinsäureäthylester (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 551; C. **1902**. I. 856) reagiert mit PBr_5, wie schon mitgeteilt wurde, unter B. von *Brompivalinsäureäthylester*, Kp_{20}. 83—84°, daneben entsteht durch Einw. des gebildeten Phosphoroxybromids auf den Oxypivalinsäureester eine ölige Fl., welche durch Verseifung mit Kali in den *Diphosphorsäureester der Oxypivalinsäure*, $HO\cdot P[O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H]_2 + H_2O$, übergeführt wird; Krystalle (aus Essigester), welche bei 100° das Krystallwasser verlieren und dann bei 147° schmelzen. Die Verb. erweist sich gegenüber Phenolphtaleïn als drei-

basische S., giebt gut krystallisierte Salze und ist gegen verseifende Agentien sehr widerstandsfähig.

In der Absicht, die bei der Oxydation von Campherderivaten auftretende α,α'-Dimethylglutarsäure synthetisch darzustellen, hat Vf. den Brompivalinsäureester mit Kaliumcyanessigester in absolut alkoh. Lsg. kondensiert, wobei zunächst ein Cyanester von der Zus. $H_5C_2O_2C\cdot(CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO_2C_2H_5$ entsteht, Kp_{16}. 166°. Verseifen dieses Esters und Erhitzen des resultierenden Malonsäurederivats liefern eine *Dimethylglutarsäure*, $C_7H_{12}O_4$, welche von der vom Campher sich ableitenden Dimethylglutarsäure u. von allen bekannten SS. $C_7H_{12}O_4$ verschieden ist. Ihr Anhydrid, Kp_{24}. 165—167°, ist flüssig, krystallisiert aber beim Abkühlen mit CH_3Cl; mit Anilin liefert es eine Phenylamidosäure vom F. 131°, welche durch Erhitzen in ein Phenylimid vom F. 189° umgewandelt wird; mit p-Toluidin liefert das Anhydrid eine p-Toluylamidosäure vom F. 138°. Die S. $C_7H_{12}O_4$ läfst sich aus PAe. + Bzl. umkrystallisieren und schmilzt bei 74—75°; gegen Oxydationsmittel ist sie sehr widerstandsfähig. Unterss. über die Konstitution der neuen S. sind in Angriff genommen; zweifellos hat man eine weitgehende molekulare Umlagerung im Laufe der Rkk. anzunehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1113—15. 12/5.*) HENLE.

F. E. Hale, *Die Anfangswirkung von Jod und anderen Oxydationsmitteln bei der Hydrolyse von Stärke und Zucker.* Vf. fand, dafs, wenn beim Titrieren Stärke als Indikator benutzt wird, gelegentlich ein Verlust von Jod stattfindet, welcher mit der viel erwähnten Rotfärbung verknüpft ist. Die angestellten Unterss. führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Unreine Stärke bewirkt einen Jodverlust beim Titrieren einer Arsenit- oder Brechweinsteinlsg. mit Jod, wobei eine Verb. entsteht, die mit Jod eine Rotfärbung giebt. — 2. Die nämliche Verb. entsteht, wenn unreine Stärke mit Kaliumpermanganat u. doppeltkohlensaurem Kalium gekocht oder mit Wasserstoffdioxyd u. doppeltkohlensaurem Kalium in der Hitze oder Kälte behandelt wird. — 3. Reine Stärke verursacht weder einen Jodverlust, noch neigt sie in Ggw. von Kaliumdicarbonat, Wasserstoffdioxyd oder Kaliumpermanganat zur B. einer rotfärbenden Verb. — 4. Die rotfärbende Verb. der unreinen Stärke verhielt sich dem polarisierten Licht gegenüber wie Erythrodextrin, aber reines Erythrodextrin verursachte beim normalen Titrieren mit Arsenitlsg. keinen Jodverlust. — 5. Eine Verb., die mit Jod eine Blaufärbung lieferte, und deren Jodid durch H_2SO_4 nicht gefällt wurde, fand sich gleichfalls in unreiner Stärke. — 6. Diese letztere Verunreinigung steht zwischen Stärke und Erythrodextrin, da ihr Jodid stabiler ist als das des letzteren, aber löslicher als Stärkejodid. — 7. Reines Amidulin verursacht beim Titrieren von Arsenit- oder Brechweinsteinlsg. mit Jodlsg. einen Jodverlust u. liefert bei den unter 2. angegebenen Bedingungen die das Jod rot färbende Verb. — 8. Amidulinjodid wird durch H_2SO_4 nicht ausgefällt. — 9. Amidulin steht zwischen Stärke und Erythrodextrin sowohl in bezug auf die Löslichkeit seines Jodids als wegen seines intermediären Verhaltens bei der Speicheldigestion der reinen Stärke. — 10. Erythrodextrin ist das erste Prod. der Hydrolyse des Amidulins, und da es in unreiner Stärke vorhanden ist, dürfte die bläuende Verb. mit dem Amidulin identisch sein und aus diesem das Erythrodextrin entstehen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **13**. 379—99; Z. anorg. Ch. **31**. 100—26. 16/5. Yale Univ.) ETZOLD.

M. Busch und **E. Lingenbrink**, *Über die Grenzen der Bildung cyklischer Dithiokohlensäureester.* Vff. haben früher mitgeteilt (J. pr. Chem. [2] **61**. 336; C. **1900**. I. 1129), dafs aus dithiocarbazinsauren Salzen und Äthylenbromid glatt *Hydrazone* des schon lange bekannten *Dithiokohlensäureäthylenesters* entstehen:

$$R\cdot NH\cdot N : C(SK)(SH) + C_2H_4Br_2 = R\cdot NH\cdot N : C{<}\begin{matrix}S\cdot CH_2\\ S\cdot CH_2\end{matrix} + NaBr + HBr.$$

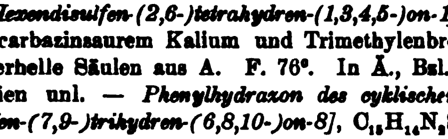
Bei der Verfolgung dieser Rk. zeigte sich, dafs Polymethylendihaloide in zwei verschiedenen Richtungen mit dithiocarbazinsauren Salzen reagieren können; je nach der Tendenz zur Ringbildung verläuft die Rk. nach Gleichung I. oder II.:

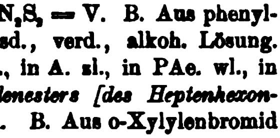
$$\text{I. } RNH\cdot N : C(SK)(SH) + (CH_2)_xBr_2 = RNH\cdot N : C{<}\begin{matrix}S\\ S\end{matrix}{>}(CH_2)_x + KBr + HBr;$$

$$\text{II. } 2RNH\cdot NH\cdot CS_2K + (CH_2)_xBr_2 = (RNH\cdot NH\cdot CSS)_2 : (CH_2)_x + 2KBr.$$

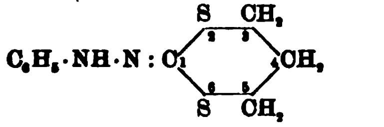
Es entstehen entweder *Hydrazone cyklischer Dithiokohlensäureester* oder *Alkylenester der Carbazinsäuren*. Von den aufser Äthylenbromid zur Unters. herangezogenen Verbb. (Methylenjodid, Trimethylenbromid, o-Xylylenbromid und Pentamethylenbromid) reagieren das erste und letzte Glied nach der Gleichung II., während die anderen cyklische Ester nach I. bilden. Unter den von den Vff. gewählten Bedingungen bilden sich also nur heterocyklische Ringe mit 5, 6 und 7 Gliedern. Dafs unter anderen Umständen auch 4- und 8-gliederige Ringe, sowie auch vielatomige Ringgebilde mit zwei Schwefelatomen entstehen können, haben Autenrieth (mit Wolff und Hennings, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1395; **35**. 1388; C. **99**. II. 34; **1901**. II. 216) und Kötz und Sevin (J. pr. Chem. [2] **64**. 518; C. **1902**. I. 258) gezeigt.

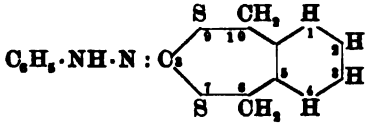
Experimentelles. *Phenyldithiocarbazinsäuremethylenester*, $C_{15}H_{16}N_4S_4$ = $(C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot S—)_2$. B. Aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium u. Methylenjodid in sd. A. Glänzende, wasserhelle, derbe Kryställchen aus A. F. 167° unter Zers. In A. zl., in Ä., Chlf., Bzl. wl. Wird von verd. Natronlauge gelöst. Geht durch Formaldehyd in ein Thiobiazolinderivat (vgl. J. pr. Chem. [2] **60**. 25 u. 187; C. **99**. II. 375. 657) über. *Methylenester des Phenyldithiobiazolinthiols*, $C_{17}H_{16}N_4S_4$ = III. B. Aus dem Methylenester der Phenyldithiocarbazinsäure und Formaldehyd in konz. sd. alkoh. Lsg. Glänzende, langgestreckte Blättchen aus Alkohol, Chloroform. F. 123—124°. In Alkohol und Ä. wl., in Chlf. und Bzl. ll., in Alkalien unl. — *Phenylhydrazon des cyklischen Äthylenesters (des Pentendisulfon-2,5-trihydren-1,3,4-on-1)*, $C_8H_{10}N_2S_2$ = IV. B. Aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium und Äthylen-

III. 

IV. 

bromid in A. bei gewöhnlicher Temperatur (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2516) glänzende, farblose, flache Nadeln aus A. F. 92°. Ist entgegen der Angabe Miolati's (Liebig's Ann. **262**. 74) in Ä. ll. — *Phenylhydrazon des cyklischen Trimethylenäthers [des Hexendisulfon-(2,6-)tetrahydren-(1,3,4,5-)on-1]*, $C_{10}H_{12}N_2S_2$ = V. B. Aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium und Trimethylenbromid in sd., verd., alkoh. Lösung. Wasserhelle Säulen aus A. F. 76°. In Ä., Bzl., Chlf. ll., in A. zl., in PAe. wl., in Alkalien unl. — *Phenylhydrazon des cyklischen o-Xylylenesters [des Heptenhexondisulfon-(7,9-)trihydren-(6,8,10-)on-8]*, $C_{15}H_{14}N_2S_2$ = VI. B. Aus o-Xylylenbromid

V. 

VI. 

und phenyldithiocarbazinsaurem Kalium in sd., verd. A. Haufwerk derber Krystalle aus Bzl. F. 202°. In Ä. und A. wl., in sd. Bzl. und Chlf. etwas l. Gegen SS. u.

Alkalien indifferent. — Aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium (2 Mol.) und Pentamethylenbromid erhält man in sd., verd. A. ein dunkles, gelbes Öl, aus dem durch Natronlauge das Hauptprod. isoliert wird. Reinigung durch Krystallisation aus verdunstendem Methylalkohol. — *Phenyldithiocarbazinsäurepentamethylenester*, $C_{19}H_{14} \cdot N_4S_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CSS-)_2 : (CH_2)_5$. Zu bräunlichen Büscheln vereinigte Nadeln aus A.-Ä. F. 140—141°. In sd. A. ll., in Bzl., Chlf., Ä. wl. Ist ziemlich unbeständig; in Alkalien ll. (J. pr. Chem. [2] **65**. 472—79. 6/5. Erlangen. Chem. Inst. der Univ.) Bassow.

Marcel Delépine, *Über Thiosulfocarbaminsäureester aus primären Aminen. Dithiourethane* von der Zus. RNH·CS·SR' lassen sich bequemer als nach der Vorschrift von Hofmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **2**. 120, Kondensation von Sulfocarbimiden mit Merkaptanen) durch Einw. von Halogenalkyl (1 Mol.) auf die Sulfocarbamate der primären Amine gewinnen; die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$RNH \cdot CS \cdot SNH_3R + XR' = RNH \cdot CS \cdot SR' + X \cdot NH_3R.$$

Zur Darst. von Derivaten aromatischer Amine läfst man auf das Amin gleichzeitig CS_2 und NH_3 einwirken; es entsteht ein Salz von der Zus. $RNH \cdot CS \cdot SNH_4$, welches sich mit Halogenalkyl im Sinne obiger Gleichung umsetzt. Diese Methode läfst sich auch auf sekundäre Amine übertragen; die derart resultierenden Verbb., z. B. $C_6H_5(CH_3)N \cdot CS \cdot SNH_4$, lassen sich leicht in schon bekannte, aber nur auf grofsen Umwegen darstellbare Dithiourethane, wie $C_6H_5(CH_3)N \cdot CS_2CH_3$, verwandeln. Durch Hitze werden die Dithiourethane in Sulfocarbimid und Merkaptan zers.; mit Halogenalkyl verbinden sich diejenigen Dithiourethane, welche sich von stark basischen primären Aminen ableiten, zu den früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1416; **134**. 108; C. **1901**. II. 180; **1902**. I. 412) beschriebenen Imidodithiocarbonsäureestern. Urethane wie $C_6H_5NH \cdot CS \cdot SCH_3$ geben komplizierte Reaktionsprodd. — NH_3, CH_3NH_2 u. $(CH_3)_2NH$ liefern mit *Methylthiosulfocarbaminsäuremethylester* Mono-, Di- oder Trimethylsulfoharnstoff unter Austritt von Merkaptan; analog entsteht aus Anilin und *Phenylthiosulfocarbaminsäuremethylester* der sym. Diphenylsulfoharnstoff:

$$RNH \cdot CS \cdot SR' + NHR''R''' = RNH \cdot CS \cdot NR''R''' + R'SH.$$

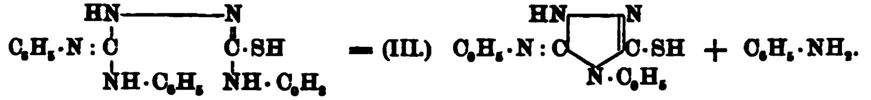
Starke Oxydationsmittel wirken ebenso ein wie auf disubstituierte Dithiourethane; die gemäfsigte Oxydation verläuft verschieden, je nachdem das am N haftende Radikal fett oder aromatisch ist; im ersten Fall tritt keine Rk. ein, im zweiten entstehen Verbb. wie $CH_3C_6H_4N : C(SCH_3) \cdot S \cdot S \cdot C(SCH_3) : NC_6H_4CH_3$. Vermutlich kommt den von fetten Aminen sich ableitenden Körpern die Formel $RNH \cdot CS \cdot SR'$ zu, den Derivaten von aromatischen Aminen dagegen die Formel $RN : C(SH) \cdot SR'$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1221—23. 26/5.*) Henle.

M. Busch und **Th. Ulmer**, *Über die Produkte der Einwirkung von Hydrazin auf Thioharnstoffe.* (II. Mitteilung; vgl. Busch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1815; C. **99**. II. 1051; Busch, Bauer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1058; C. **1900** I. 1073) Die Rk. zwischen Thiocarbanilid und Hydrazinhydrat führt zu 4-Phenylthiosemicarbazid oder, bei Ggw. von Ätzalkali, zu Aminodiphenylguanidin (I.); als Nebenprodd. treten in letzterem Fall Carbanilid, sowie eine S-haltige S. und eine S-freie Base vom F. 232° auf. Letztere ist *Triphenylguanazol* (vergl. das folgende Referat), während die S. sich als 4-Phenyl-5-aniltriazolon-3-thiol (III.) zu erkennen gab. Sie wird zum Hauptprod. der Rk., wenn der Zusatz von Alkali verringert wird, u. entsteht ziemlich glatt bei der Einw. von Aminodiphenylguanidin auf Thiocarbanilid, ferner durch Abspaltung von Anilin aus dem bei dieser Umsetzung als Zwischenprod.

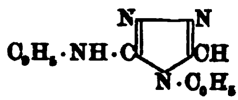
anzunehmenden, schon von BUSCH und BAUER beschriebenen Thiosemicarbazidderivat (II.):

$$(I.)\ \begin{matrix}C_6H_5\cdot N \\ C_6H_5\cdot NH\end{matrix}\!\!>C\cdot NH\cdot NH_2 + C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5 =$$

$$(II.)\ \begin{matrix}C_6H_5\cdot N \\ C_6H_5\cdot NH\end{matrix}\!\!>C\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot NH_2$$



Bei der Entschwefelung liefert das 4-Phenyl-5-aniltriazolon-3-thiol das von BUSCH u. BAUER bereits aus Aminodiphenylguanidin u. Ameisensäure synthetisierte 4-Phenyl-5-anilidotriazol der nebenstehenden Formel (IV.). — In Abwesenheit von Alkali kondensieren sich symm. Diarylthioharnstoffe mit Hydrazin in A. unter Abspaltung von Anilin zu 4-Arylthiosemicarbaziden. Ist in dem Diarylharnstoff neben Phenyl ein substituiertes Phenyl, Naphtyl etc. vorhanden, so wird stets Anilin abgespalten; zur Darst. der substituierten 4-Arylthiosemicarbazide, $R\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$, hat man deshalb nur aus dem erforderlichen Arylamin u. Phenylsenföl den Thioharnstoff zu bereiten und diesen dann mit Hydrazin umzusetzen.

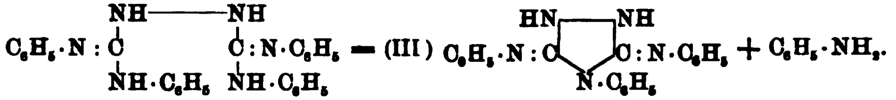
IV. 

Erhitzt man 10 g *Thiocarbanilid* mit 14 g 50%$_0$iger Hydrazinhydratlsg. und 4 g Ätzkali in 25 ccm A. 4 Stdn. auf 130—135°, so scheidet W. aus dem Prod. kleine Mengen von *Aminodiphenylguanidin*, bezw. von dessen Anilinadditionsprod. ab; aus dem Filtrat kann man, nach dem Verjagen des A., das *4-Phenyl-5-aniltriazolon-3-thiol*, $C_{14}H_{12}N_4S$, durch SS. fällen. — Die gleiche Substanz bildete sich, als gleiche Mengen Aminodiphenylguanidin und Thiocarbanilid mit Ätzkali und A. 4 Stdn. auf 130—135° erhitzt wurden; sie entstand ferner durch Erwärmen des aus Aminodiphenylguanidin u. Phenylsenföl erhältlichen Thiosemicarbazids (II.) mit verd. Natronlauge bis zur Lsg. — Zu Büscheln vereinigte Prismen aus A.; F. 206°; ll. in Aceton; swl. in A., Chlf.; fast unl. in Bzl., Lg. — K-Salz. Glänzende Blätter; F. 125—126° unter Zers.; ll. in W., A. — Durch Erwärmen mit Jodmethyl in verd. A. liefert das K-Salz den *4-Phenyl-5-aniltriazolon-3-thiolmethyläther*, $C_{15}H_{14}N_4S$; Nadeln; F. 226 bis 227°; die violette Lsg. in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen purpurrot. — Der analoge, in verd. Salzsäure ll. *Äthyläther*, $C_{16}H_{16}N_4S$, schm. bei 214 bis 215°. — Bei der Einw. von H_2O_2 auf eine alkoh. Lsg. des Merkaptans, sowie bei der Oxydation des K-Salzes mit Jod bildet sich das *4-Phenyl-5-aniltriazolon-3-disulfid*, $C_{28}H_{22}N_8S_2$; gelbe Nädelchen aus A.; F. 209—210°. — Wird dagegen die wss., mit etwas Soda versetzte Lsg. des K-Salzes mit 3%$_0$iger H_2O_2-Lsg. vermischt, so wird der Schwefel abgespalten, und man erhält *4-Phenyl-5-aniltriazolon* (IV.) Nädelchen F. 214°. — Durch vierstündiges Kochen von 5 g Phenyl-p-tolylthioharnstoff mit Hydrazinhydratlsg. in A. bildet sich *4-p-Tolylthiosemicarbazid*, $C_8H_{11}N_3S$; silberglänzende Blätter aus Bzl.; F. 134—135°; all., außer in Lg. — Achtstündiges Kochen von Phenyl-p-anisylthioharnstoff mit Hydrazin ergab *4-p-Anisylthiosemicarbazid*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$; schwach rosa gefärbte Blätter; F. 144°; zll., außer in Lg. — *4-p-Chlorphenylthiosemicarbazid*, $C_7H_8N_3SCl$. Blättchen; F. 180°; zll. in A., sd. Bzl.; wl in A., Lg. — *4-α-Naphtylthiosemicarbazid*, $C_{11}H_{11}N_3S$. Nadeln aus A.; Blättchen aus Bzl.; F. 138—139°; swl. in Lg., sonst zll. — Auf *Äthylphenylthioharnstoff* wirkt Hydrazinhydrat selbst bei 100° nicht ein; aus *Dibenzylthioharnstoff* wurde unter H_2S-Abspaltung *Benzylamin* u. aus *Benzyldiphenylthioharnstoff*, $(C_6H_5)\cdot(C_6H_5\cdot CH_2)N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$, *Benzylanilin*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$, erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1710—16. 24/5. [28/4.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

M. Busch u. Th. Ulmer, *Zur Kenntnis der Aminoguanidine.* Durch Erhitzen von Aminodiphenylguanidin (I.) erhält man unter Abspaltung von Anilin u. Hydrazin eine Base $C_{20}H_{17}N_5$, welche sich als identisch mit dem bei 232° schm. Nebenprod. erwies, welches in kleiner Menge bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Thiocarbanilid in alkoh.-ätzalkal. Lsg. entsteht (vgl. das voranstehende Ref.). Zur gleichen Base gelangt man ferner durch Vereinigen von Aminodiphenylguanidin mit Carbodiphenylimid zu Tetraphenylhydrazodicarbonamidin (II.) und Abspalten von Anilin an letzterem:

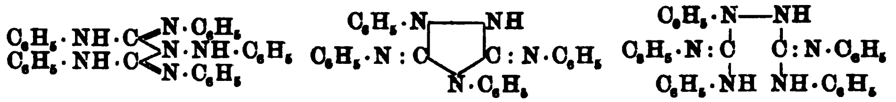
(I.) $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot N}{C_6H_5\cdot NH}\!>\!C\cdot NH\cdot NH_2 + C(:N\cdot C_6H_5)_2 =$

(II.) $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot N}{C_6H_5\cdot NH}\!>\!C\cdot NH\cdot NH\cdot C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C_6H_5}{NH\cdot C_6H_5}$



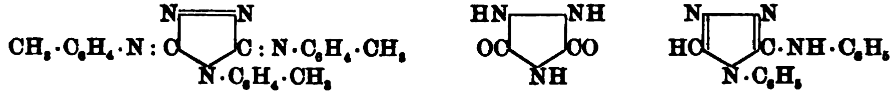
Die Base wäre demnach als Dianil des 4-Phenylurazols oder als Triphenylguanazol aufzufassen. — Als N-Phenylderivat derselben erscheint die von Wessel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21** 2275) aus Diphenylanilguanidin und Carbodiphenylimid dargestellte Substanz vom F. 204°, welche Marckwald und Wolff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3119) auch durch Erhitzen des Diphenylanilguanidins gewannen und als Guanidinderivat (IV.) formulierten. Die Auffassung der Wessel'schen Base als Dianil des 1,4-Diphenylurazols, d. h. als Tetraphenylguanazol (V.) erscheint um so berechtigter, wenn man dem nach Schall (J. pr. Chem. [2] **64**. 261; C. **1901**. I 991) aus Carbodiphenylimid u. Phenylhydrazin resultierenden Zwischenprod. die Formel VI. giebt. — Durch Oxydationsmittel werden die Guanazole in intensiv gefärbte, cyk-

IV. V. VI.



lische Azoverbb., z. B. VII., übergeführt, welche die Vff. als Dehydroguanazole bezeichnen. Da analog bei der Oxydation des Urazols (VIII.) eine rotgefärbte, allerdings sehr zers. (Azo-)Verb. entsteht (Thiele, Stange, Liebig's Ann. **283**. 42), so erscheint es sicher, daſs die Azogruppe auch ohne direkte Verb. mit einem aromatischen Rest als Ringbestandteil stark chromophor ist.

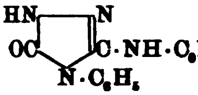
VII. VIII. IX.



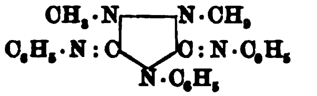
Aus einer äth. Lsg. des *Aminodiphenylguanidins*, $(C_6H_5\cdot NH)(C_6H_5\cdot N:)C\cdot NH\cdot NH_2$, fällt Oxalsäure das saure Oxalat, $C_{13}H_{14}N_4\cdot C_2H_2O_4$, als weiſses, bei 147° aufschäumendes Krystallpulver. Beim Umkrystallisieren aus wenig absol. A. geht dieses Salz in das normale Oxalat, $(C_{13}H_{14}N_4)_2C_2H_2O_4$ (flache Nadeln oder Blättchen; vgl. Busch, Bauer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1065; C. **1900**. I. 1073), über; beim Erhitzen auf 160° liefert es *4-Phenyl-5-anilinotriazol* (IX.; Nädelchen aus Essigester + Ä.; F. 214°). — Mit CS_2 in Ä. vereinigt sich das Aminodiphenylguanidin zu dem leicht zers. Dithiocarbazinat, $C_{13}H_{13}N_4\cdot CS\cdot SH, C_{13}H_{14}N_4$, das als gelbliches Krystallpulver ausfällt. — Mit Phosgen erhält man das *3-Anilino-4-phenyl-5-triazolon* (X.); Nadeln aus wenig A. + W.; F. 212—213°; ll. in A., Aceton; kl. in Ä., Bzl., Lg.;

schwache S. — Aminodiphenylguanidin und Benzil vereinigen sich bei wenig mehr als 100° zu dem *Hydrazon* $(C_6H_5 \cdot NH)(C_6H_5 \cdot N:)C \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$; kleine, gelbe Prismen aus A.; F. 163—164°; sll. — Erhitzt man Aminodiphenylguanidin auf 180°, so destilliert unter lebhafter Gasentw. ein Gemisch von Anilin und Hydrazinhydrat über; der Rückstand wird in wenig A. gel., die Lsg. mit Salzsäure angesäuert, mit W. von nicht basischen Prodd. befreit und mit Ammoniak übersättigt. Das hierbei ausfallende *Triphenylguanazol* (*3,5-Dianil-4-phenylurazol*; III.) krystallisiert aus A. mit $1C_2H_5 \cdot OH$ in wasserhellen, sägeförmig gezahnten Blättern, die an der Luft verwittern und alkoholfrei bei 234° schm.; fast unl. in Bzl., Ä.; wl. in A.; sl. in Aceton. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{17}N_5 \cdot HCl$. Glänzende Nadeln; F. (unscharf) 127°; wl. in k. W.; verliert schon bei 100° HCl. — Salpetrige S. fällt aus der salzsauren Lsg. der Base das Nitrosamin (?) als farblosen Nd., der sich leicht zum *Dehydrotriphenylguanazol* oxydiert; schwarzbraune Nadeln aus Ä.; F. 192°; in Ä. mit dunkelviolettroter Farbe l. — Dichromat + Schwefelsäure zerstört das Triphenylguanazol unter B. von Chinon; konz. Salzsäure spaltet es bei 180°, wobei Anilin und Hydrazin entstehen. — Durch vierstündiges Kochen mit Jodmethyl und Holzgeist unter Hg-Verschluſs entsteht *Dimethyltriphenylguanazol* (XI.); zu Büscheln verwachsene Prismen aus A.; F. 182°; zll. in A., Aceton; wl. in Ä., Bzl. — Die

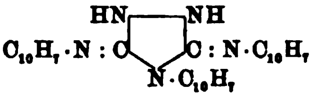
X.



XI.



XII.



analoge *Diäthylverbindung*, zu Büscheln vereinigte Nädelchen, schm. bei 159—160°. — Bei einstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert Triphenylguanazol eine Diacetylverb., $C_{24}H_{21}O_2N_5$; derbe, zu gröſseren Aggregaten vereinigte Krystalle aus Eg.; F. 218°; wl. — Mit Carbodiphenylimid in Bzl. reagiert das Aminodiphenylguanidin unter B. von *Tetraphenylhydrazodicarbonamidin* (II.); verfilzte Nädelchen, die bei 120° zusammenbacken, unscharf bei 164—165° unter Abspaltung von Anilin schm. und dann zu Triphenylguanazol erstarren; ll. in Aceton; l. in h. A.; wl. in Bzl.; swl. in Ä., Lg.; HgO färbt die alkoh. Lsg. braunrot unter B. von *Tetraphenylazodicarbonamidin*, schwarzgraue, schwach bronzeglänzende, verfilzte Nädelchen. — Die Hydrazoverb. entsteht ferner, neben etwas Aminodiphenylguanidin, aus Carbodiphenylimid und Hydrazin in Bzl.-A.-Lsg.; durch Erhitzen auf ca. 200°, sowie durch einstündiges Kochen mit konz. Salzsäure spaltet sie sich in Anilin und Triphenylguanazol.

Erhitzt man *Aminodi-p-tolylguanidin* auf 200°, so destillieren p-Toluidin und Hydrazin über, und im Rückstand bleibt *Tri-p-tolylguanazol* (*3,5-Di-p-tolil-4-p-tolylurazol*), $C_{23}H_{23}N_5$. Blättchen aus A.; F. 223—224°; wl. in A., Aceton; fast unl. in Ä., Bzl. — Chlorhydrat, $C_{23}H_{23}N_5 \cdot HCl$. Nadeln; schm. unscharf gegen 105°; ll. in A. — Diacetylverb, $C_{27}H_{27}O_2N_5$. Krystallkörner aus Benzol-Gasolin; F. 175°; ll. in A., Bzl.; wl. in Ä., Lg. — Na-Nitrit fällt aus der gut gekühlten salzsauren Lsg. der Base das Nitrosoderivat als grauweiſse M., die sich an der Luft bald dunkel färbt u. in w. A. mit blauer Farbe l. ist. Das entstehende *Tri-p-tolyldehydroguanazol* (VII.) erhält man direkt durch Eintropfen von Nitritlsg. in eine alkoh. Lsg. von salzsaurem Tri-p-tolylguanazol, ferner bei der Oxydation des letzteren mit $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ oder Bromwasser. Dunkelbraune, metallglänzende, verfilzte Nädelchen aus A.; F. 178°; mit blauer bis violettblauer Farbe sll. in A., Ä., Bzl.; nicht mehr basisch. — Konz. Salzsäure zerstört den Farbstoff; H_2S entfärbt die äth. Lsg. des Azokörpers u. reduziert zum Tri-p tolylguanazol. — *Aminodi-o-anisylguanidin*, $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH)(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N:)C \cdot NH \cdot NH_2$, bildet sich durch vierstündiges Erhitzen von 2 g Di-o-anisylthioharnstoff mit 5 g 50%iger Hydrazinhydratlsg. und 3 g KOH in A. auf wenig

über 100° als halbfeste, mit viel unverändertem Thioharnstoff gemischte Masse. — Pikrat, $C_{15}H_{18}O_2N_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Zu Warzen vereinigte, orangegelbe Nädelchen aus Ä.; F. 154°. — Zur Darst. von *Aminodi-β-naphtylguanidin*, $(C_{10}H_7 \cdot NH)(C_{10}H_7 \cdot N:)C \cdot NH \cdot NH_2$, wurden 10 g Di-β-naphtylthioharnstoff, 10,5 g Hydrazinhydratlsg. und 2 g KOH in 30 ccm A. 4 Stdn. auf 115—120° erhitzt; flache, sich an der Luft bräunende Nadeln aus A.; weiche Nädelchen aus Bzl.; F. 163—164°; wl. — Chlorhydrat, $C_{21}H_{18}N_4 \cdot HCl + H_2O$. Nadelbüschel aus wenig verdünnter Salzsäure. — Nitrat, $C_{21}H_{18}N_4 \cdot HNO_3$. Nadeln aus W.; F. 95—96°. — Pikrat, $C_{21}H_{18}N_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen aus A.; F. 196—197° unter Zers. — Durch Erhitzen auf 230° geht das Aminodi-β-naphtylguanidin in *Tri-β-naphtylguanazol* (XII.) über; wl. Nädelchen aus A.; F. 216°; wird von salpetriger S. zu einem Azokörper oxydiert, der in A. und Bzl. mit tiefblauer Farbe l. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1717—26. 24/5. [28/4.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

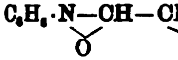
J. **Boes**, *Über das Sulfon des Dicyklopentadiens*. Dicyklopentadien ist hauptsächlich die Ursache der Entw. von SO_2 bei der Benzolwäsche. Es ist gegen Schwefelsäure empfindlicher als Cumaron und Inden. Konz. Schwefelsäure wirkt explosionsartig unter Verbrennung ein, verd. S. verharzt es unter B. eines unl. Harzes, das kein Polymeres des Cyklopentadiens ist und eines l. Harzes. Letzteres, dessen Menge mit der Konz. der angewandten S. zunimmt, stellt eine trockene, zerreibliche M. dar, ist ein Sulfon $C_{20}H_{22}SO_2$. Die durch trockene Dest. aus dem schwefelhaltigen Harz erhaltenen Prodd. enthielten merkwürdigerweise kein Cyklopentadien. Es unterscheidet sich daher das Sulfon des Dicyklopentadiens neben seinen physikalischen Eigenschaften auch in den Zersetzungsprodd. von dem Cumaronsulfon, das die monomere Form, wenn auch nur in geringer Menge bei der trockenen Dest. zurückbildet. (Apoth.-Ztg. **17**. 340—41. 17/5.) WOY.

E. **Wedekind**, *Über Modelle zur Demonstration der Stereoisomerien des Stickstoffs*. Das vom Vf. bereits LIEBIG's Ann. **318**. 117; **1901**. II. 846 empfohlene Modell eignet sich, wie Vf. an einigen Beispielen zeigt, dazu, die meisten bisher bekannt gewordenen Stickstoffstereoisomerien zur Anschauung zu bringen. Zu beziehen durch M. SENDTNER-München. (Chem.-Ztg. **26**. 500—1. 4/6.) WOY.

W. A. **Davis**, *2,4-Dibrom-5-nitro- und 2,4-Dibrom-3,5-dinitrotoluol und ihr Verhalten bei der Reduktion*. Bei der Nitrierung mit rauchender HNO_3 liefert 2,4-Dibromtoluol *2,4-Dibrom-5-nitrotoluol*, welches bei Reduktion mit Zinn und HCl in 4,6-Dibrom-m-toluidin übergeht. Das *Acetylderivat* der letzteren Verb. bildet kleine weifse Prismen aus A. vom F. 167°. — Wird die Nitrierung des 2,4-Dibromtoluols nicht sorgfältig reguliert, so entsteht *2,4-Dibrom-3,5-dinitrotoluol*, gelbe Prismen aus Äthylacetat, F. 127,5°; unterscheidet sich von allen anderen Brom- u. Dibromnitrotoluolen dadurch, dafs es bei Reduktion mit Zinn u. HCl alles Brom verliert unter B. von s-Toluylendiamin. *Diacetylderivat*, $C_6H_3(CH_3)(NHC_2H_3O)_2$, kleine, hemimorphe, stark elektrische Prismen aus A., F. 236—237°. Die Entfernung der Bromatome aus 2,4-Dibrom-3,5-dinitrotoluol während der Reduktion ist anscheinend durch den Einflufs der beiden benachbarten Nitrogruppen veranlafst. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 118. 23/5. [15/5.].) FAHRENHORST.

Eug. **Bamberger** und **Henry Destraz**, *Übergänge von Arylhydroxylaminen zu Diarylharnstoffen. — Über Methylenarylhydroxylamine.* Überläfst man *Diphenyloxyformamidin*, $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$, der Einw. von Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur, so lagert es sich zu *Diphenylharnstoff*, $CO(NH \cdot C_6H_5)_2$, um, welcher bei der Verarbeitung des Reaktionsprod. teilweise als solcher, teilweise als Monoacetyldiphenylharnstoff angetroffen wird. Verss., das durch den Mehrgehalt

von 1 H_2O vom Diphenyloxyformamidin verschiedene *Methylendiphenylhydroxylamin*, $CH_2[N(OH)\cdot C_6H_5]_2$, durch Essigsäureanhydrid zu Diphenylharnstoff zu anhydrisieren, waren erfolglos; statt des letzteren entstand ein Gemisch von *Glyoxim-N-phenyläther*,



, *Azoxybenzol*, *Acetanilid* u. *Acetylphenylhydroxylamin*, $C_6H_5\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ (Nadeln; F. 67—67,5°; ll. in h. W., A., Bzl.).

Eine zweite Beziehung zwischen Arylhydroxylaminen und aromatischen Harnstoffen zeigt sich in der Umwandlung von *Formylphenylhydroxylamin*, $C_6H_5\cdot N(OH)\cdot CHO$, durch P_2O_5 in *Phenylcyanat*, welches in bekannter Weise in Diphenylharnstoff überführbar ist; die Ausbeute an Phenylcyanat ist indessen gering, da das Formylphenylhydroxylamin gröfstenteils verkohlt.

Die aus p-Xylylhydroxylamin, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot OH$, und o-Tolylhydroxylamin, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot OH$, durch Formaldehyd entstehenden Methylendiarylhydroxylamine weichen in manchen Punkten (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 946. 954) von den N,N-Methylendiarylhydroxylaminen, $CH_2[N(OH)\cdot Ar]_2$, ab; es war deshalb denkbar, dafs jene beiden Verbb. O-O-Methylenäther wären. Wie jetzt festgestellt worden ist, besteht indessen diese Konstitutionsverschiedenheit nicht; denn das *Methylendi-p-xylylhydroxylamin* liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam p-Xylidin und Methyl-p-xylidin, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$, und es ist ferner durch wasserfreies Kupfersulfat anhydrisierbar zu Di-p-xylyloxyformamidin, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N : CH\cdot N(OH)\cdot C_6H_3(CH_3)_2$.

Di-p-tolyloxyformamidin, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot CH : N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. B. Bei achttägiger Einw. von 130 g wasserfreiem Kupfersulfat und 15 g Na-Acetat auf die Lsg. von 14 g Methylendi-p-tolylhydroxylamin in 300 ccm absol. A. Das Cu-Salz des Ditolyloxyformamidins, $Cu(C_{15}H_{15}ON_2)_2$, bildet prismatische Krystalle vom F. 263,5°. Das salzsaure Salz, $C_{15}H_{16}ON_2\cdot HCl$, bildet Nadeln vom F. 198—199°; es ist in k. W. wl. Läfst man das Cu-Salz 24 Stdn. mit Essigsäureanhydrid stehen, so entsteht *Di-p-tolylharnstoff*, $CO(NH\cdot C_7H_7)_2$ (F. 265—266°), u. dessen *Acetylderivat* (F. 140°). — In analoger Weise wurde aus *Kupferdichlorphenyloxyformamidin* und Essigsäureanhydrid ein Gemisch von Dichlordiphenylharnstoff u. seinem Acetylderivat erhalten.

Die Umwandlung des *Methylendi-p-xylylhydroxylamins*, $CH_2[N(OH)\cdot C_8H_9]_2$, in *Glyoxim-N-di-p-xylyläther* erfolgt bei fünfstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade. Der Glyoximdixylyläther bildet gelbe, bei 204—205° schm. Nadeln, wl. in A., ll. in sd. Bzl. — *Methylendi-2,4-xylyl-1-hydroxylamin*, $CH_2[N^1(OH)\cdot C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}]_2$, bildet Krystalle vom F. 128—129°; zwl. in k. A.; es giebt weder mit Eisenchlorid, noch mit Kupferacetat Färbungen; die alkoh. Lsg. zers. sich erst beim Kochen unter B. von Glyoxim-N-dixylyläther; beim Schütteln mit A., wasserfreiem Kupfersulfat und Na-Acetat entsteht Dixylyloxyformamidin. — *Methylendi-o-tolylhydroxylamin*, $CH_2[N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3]_2$, bildet ein weifses, lichtempfindliches Krystallmehl; es schmilzt in auf 100° vorgewärmtem Bade bei 116—116,5° (unkorr.). Ll. in A., Bzl., Aceton; wl. in PAe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1874—85. 24/5. [7/5.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Eug. Bamberger, *Über Phenylazoacetaldoxim und Herrn Voswinckels's Triazanderivate.* Das *Phenylazoacetaldoxim*, $C_6H_5\cdot N : N\cdot C(CH_3) : N\cdot OH$, ist von VOSWINCKEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1010) für eine Pseudosäure angesehen worden, welcher die Konstitutionsformel $C_6H_5\cdot N : N\cdot CH(CH_3)\cdot NO$ zukommen würde. Diese Auffassung ist, wie der Vf. darlegt, unberechtigt, da zwischen dem echtsauren Benzaldoxim und dem Phenylazoacetaldoxim in den in Betracht kommenden Punkten kein Unterschied des Verhaltens vorliegt. Dafs das Phenylazoacetaldoxim thatsächlich eine S. ist, wurde an seiner Fähigkeit erkannt, den Teilungskoeffizienten von Ammoniak zwischen Toluol u. Luft zu Gunsten des ersteren erheblich zu verschieben.

Gewisse durch Reduktion von Phenylazoacetaldoxim entstehende Verbindungen werden von Voswinckel auch gegenwärtig für Triazanabkömmlinge gehalten, so die *Basen* $C_8H_{11}N_3$ und $C_8H_{13}N_3$, denen die Formel I. und II. zukommen sollen. Nach dem Vf. ist auch diese Auffassung zur Zeit weder experimentell, noch theoretisch begründet und die Formeln sind durch die näher liegenden Symbole Ia. und IIa. zu ersetzen.

I. $CH_3 \cdot CH \cdot NH$ / $NH \cdot N \cdot C_6H_5$ II. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH$ / $NH_2 \cdot N \cdot C_6H_5$

Ia. $CH_3 \cdot C : NH$ / $NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, resp. $CH_3 \cdot C \cdot NH_2$ / $N \cdot NH \cdot C_6H_5$ IIa. $CH_3 \cdot CH \cdot NH_2$ / $NH \cdot NH \cdot C_6H_5$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1896—1900. 24/5. [7/5.] Zürich. Polytechnikum.) Prager.

Eug. Bamberger, *Berichtigung*. Der Vf. hat vor kurzem (s. C. **1902**. I. 1326) darauf hingewiesen, daſs das „Paraoxyazoxybenzol" von Kekulé u. Hidegh (Ber. Dtsch. chem. Ges. **2**. 235) die in diesem Namen ausgedrückte Konstitution nicht besitzen könne. Er macht jetzt darauf aufmerksam, daſs die Verb. bereits von Heumann und Paganini (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3550) als Phosphorsäureester des p-Oxyazobenzols erkannt worden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1926. 24/5. [9/5.].) Prager.

E. Lambling, *Einwirkung von Phenylisocyanat auf die Ester einiger Oxysäuren*. Die Abhandlung enthält ausführliche u. zum Teil berichtigende Angaben über physikalische und chemische Eigenschaften der durch Kondensation von Phenylisocyanat mit den Estern der Glykolsäure, der Milchsäure und der Phenylglykolsäure zu gewinnenden, schon früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 771. 779; C. **98**. II. 431. 480) beschriebenen Verbb. *Glykolsäurephenylurethan*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, schm. nach dem Umkrystallisieren aus Chlf. bei 141° unter Aufschäumen und B. des entsprechenden inneren Anhydrids. Im Rohr mit W. auf 150—160° erhitzt, zerfällt die Verb. in CO_2 und Glykolanilid, durch sd. NaOH wird sie in CO_2, Anilin u. Glykolsäure gespalten. — Na-Salz, $NaC_9H_8O_4N + 2H_2O$, feine Nadeln, ll. in h. W., weniger l. in k. W., wl. in h. A. — NH_4-Salz, $NH_4C_9H_8O_4N$, Nadeln, ll. in W., l. in A., unl. in Ä. Beginnt bei 112° NH_3 zu verlieren, schm. bei 148—150° unter Aufschäumen und geht dabei in das Anhydrid über. — Ba-Salz, $Ba(C_9H_8O_4N)_2 + 3H_2O$, mkr. Prismen, wl. in k. W., leichter l. in sd. W., beginnt bei 130° sich zu zersetzen. — Ag-Salz, $AgC_9H_8O_4N$, Nadeln, krystallisiert anscheinend mit 1 Mol. H_2O, zersetzt sich bei 110—120°. — Das *Laktam des Glykolsäurephenylurethans*, $CH_2 \cdot O \cdot CO$ / $CO —— N \cdot C_6H_5$, welches, wie schon angegeben, durch $\frac{1}{2}$-stündiges Kochen der S. mit W. zu gewinnen ist, bildet mkr. Nadeln vom F. 126°, swl. in k. W., leichter l. in sd. W., zl. in h. A. u. Bzl. Im Gegensatz zu den Oxazolidinen von Knorr und Matthes besitzt das Laktam keinerlei basische Eigenschaften; beim Kochen mit W. tritt partielle Rückbildung der ursprünglichen S. ein, Gleichgewicht ist vorhanden, wenn etwa 40% S. und 60% Laktam in der Lsg. enthalten sind.

Das *Milchsäurephenylurethan*, $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 142°, zers. sich beim Erhitzen mit W. im Rohr auf 150—160° in CO_2 und Laktanilid. — Ba-Salz, $Ba(C_{10}H_{10}O_4N)_2$, mkr. Prismen (aus sd. W.), zers. sich bei 120—130°. — Ag-Salz, $AgC_{10}H_{10}O_4N$, mkr. Prismen (aus sd. W.). — Das *Laktam des Milchsäurephenylurethans*, $CH_3 \cdot CH \cdot O \cdot CO$ / $CO —— N \cdot C_6H_5$, schm. bei 142°, in W. ist es weniger l. als die entsprechende S., so daſs die Umwandlung der letzteren in das Anhydrid unter der Einw. von W. eine ziemlich vollständige ist. — Das Na-Salz des *Phenylglykolsäurephenylurethans*, $NaC_{15}H_{12}O_4N + 3H_2O$, bildet feine Nadeln, ll. in h. W., weniger l.

in k. W.; das entsprechende Ba-Salz, $Ba(C_{15}H_{12}O_4N)_2 + 3H_2O$, bildet mkr. Nadeln; das Ag-Salz, $AgC_{15}H_{12}O_4N$, ist ein käsiger, aus mkr. Nadeln bestehender Nd., der durch h. W. teilweise zers. wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 441—51. 20/5. Lille. Org.-chem. und physiol. Lab. d. mediz. Fakultät.) Henle.

Hans Mehner, *Über die Kuppelung der Toluidine mit Diazoverbindungen. Ein Beitrag zur Kenntnis der Diazoaminoverbindungen.* Vf. hat früher beobachtet, daſs m-Toluidin mit Diazobenzol-o-carbonsäureester neben der *Diazoaminoverbindung* erhebliche Mengen *Aminoazoverbindung* liefert (J. pr. Chem. [2] **63**. 278; C. **1901**. I. 1369). Diese leichte B. von Aminoazoverbb. aus m-Toluidin hat auch schon Griess (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2185) bemerkt. Um festzustellen, wie weit die Neigung des m-Toluidins zur B. von Aminoazoverbb. geht, hat Vf. dessen Einw. auf verschiedene einfache Diazoverbb. studiert, aber auch die anderen Toluidine mit in den Kreis der Unters. gezogen. Die Bedingungen, unter denen die Kuppelungen erfolgen, sind von sehr wesentlichem Einfluſs auf den Charakter der entstehenden Produkte. m-Toluidin ist bisher in der Technik der Azofarbstoffe wenig beachtet worden, es hat aber bei der Darst. der „Janusfarben" technische Anwendung gefunden.

I. Anilin und p-Toluidin. Aus *Benzoldiazoniumchlorid* und *p-Toluidin*, sowie aus *p-Toluoldiazoniumchlorid* und *Anilin* erhält man nur ein und dieselbe Diazoaminoverb. Das Benzolazo-p-toluidin, $C_6H_5 \cdot N_2{}^1 \cdot C_6H_3(NH_2)^2(CH_3)^5$, ist unbekannt; an seiner Stelle erhält man aus Diazoaminobenzol bei der Einw. von p-Toluidin und p-Toluidinchlorhydrat nur Aminoazotoluol (Zincke u. Jänke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 548).

II. Anilin und m-Toluidin. A. m-Diazotoluol und Anilin. *Benzoldiazoamino-m-toluol*, $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot N_2{}^1H \cdot C_6H_4 \cdot C^3H_3$. Darst. m-Toluidin wird in k. Salzsäure diazotiert und mit Anilin und Natriumacetat oder besser Natriumbicarbonat versetzt; das Prod. wird nach dem Trocknen aus Lg. umkrystallisiert. Ganz hellgelbe Nadeln, F. 86°. Ist in unreinem Zustande zersetzlich. Vf. hat diese und andere Diazoaminoverbb. durch Phenylisocyanat in Diazoharnstoffe (vgl. Goldschmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1019. 2557) übergeführt; wie die Spaltung beweist, erfolgt die Anlagerung immer nur in einem Sinne, und den Diazoaminoverbb. kommt daher eine eindeutig bestimmte Struktur zu. *m-Toluolazodiphenylharnstoff*, $C_{20}H_{18}ON_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus der Diazoaminoverb. durch schwach unterschüssiges Carbanil in Ä. Feine, farblose Nädelchen, F. 116° unter Verpuffung. In A. ll., in Bzl. l., in Ä. wl. Wird durch sd. Bzl. nicht angegriffen; die Spaltung geschah daher durch h. verd. Schwefelsäure unter Einleiten von Wasserdampf oder besser durch sd. verd. A. und lieferte *Diphenylharnstoff*, F. 235°. — B. Diazobenzol und m-Toluidin. In gewöhnlicher Weise in Lsg. hergestelltes Benzoldiazoniumchlorid liefert mit m-Toluidinchlorhydrat und Natriumacetat ein Gemenge von *Benzolazo-m-toluidin*, dessen *Chlorhydrat* (tritt in stark verd. Lsg. nicht auf) und *Benzoldiazoamino-m-toluol*. Das Rohprod. ist reiner, wenn Natriumbicarbonat an Stelle des Acetats angewendet wird; Sodalsg. wirkt in stärkerer Konzentration verschmierend, Natronlauge in noch höherem Grade. Die Trennung der Prodd. erfolgte durch Lg., das das Chlorhydrat ungelöst läſst und beim Erkalten die Amidoazoverb. ausfallen läſst; die Diazoaminoverb. bleibt in der Mutterlauge. *Benzolazo-m-toluidin (2-Methyl-4-aminoazobenzol)*, $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot N_2{}^1 \cdot C_6H_3(NH_2)^4(CH_3)^3$. Gelbrote Nadeln aus Lg. F. 76° ohne Zers. Liefert mit sd. Salzsäure keinen Stickstoff. Chlorhydrat, violette Nadeln. Nitrat, violettrote Nadeln. Dieselben Prodd. entstehen, wenn andere Mineralsäuren bei der Diazotierung verwendet werden. Wenn man dagegen das trockene Diazoniumsalz zuerst isoliert und dann in eine Lsg. von m-Toluidin in Pyridin bei 0° einträgt, erhält man ausschlieſslich Benzoldiazoamino-m-toluol vom F. 86°. Wird jedoch eine wss. Diazoniumlsg. in Ggw.

von Pyridin mit m-Toluidin gekuppelt, so entsteht neben der Diazoaminoverb. auch Benzolazo-m-toluidin. Durch eine Anzahl quantitativer Verss. hat Vf. folgendes festgestellt: Beim Diazotieren und Kuppeln in wss. Lsg. entsteht ungefähr zu gleichen Teilen Diazoamino- und Aminoazoverb., die Menge der letzteren nimmt mit der Konzentration der Wasserstoffionen zu, ist daher bei Verwendung von Natriumacetat am gröfsten, bei Soda am geringsten; dieses Mittel befördert aber die Verschmierung des Rohprod. Bei Anwendung von Pyridin ist die Rohausbeute etwas geringer wegen der Löslichkeit der Prodd. in wss. Pyridinlsg. Geht man von trockenem Diazoniumsalz aus, so erhält man nur Diazoaminoverb., löst man die Komponenten vorher in W., so fällt dessen Menge auf $^2/_3$; dieses Verhältnis wird durch Zusatz von Neutralsalzen nicht verändert, durch Salzsäurezusatz steigt die Quantität der Aminoazoverb. noch etwas weiter.

III. Anilin und o-Toluidin. Benzoldiazoniumchlorid in wss. Lsg. liefert mit salzsaurem o-Toluidin und Natriumacetat oder Natriumbicarbonat eine ölige Fällung, aus der langsam, am besten durch Aufnehmen in Lg., eine geringe Menge Krystalle erhalten werden. *Benzolazo-o-toluidin (3-Methyl-4-aminoazobenzol*, $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot N_2{}^1 \cdot C_6H_3(NH_2)^4(CH_3)^3$. Gelbrote, breite Nadeln aus Lg., rote Nadeln aus A. F. 118 bis 119°. Das ölige Hauptprod. enthält Benzoldiazoamino-o-toluol, denn es entwickelt mit h. SS. Stickstoff; es liefs sich aber auf keine Weise krystallisiert erhalten. Dagegen fand sich in den alkoh. Mutterlaugen etwas *Oxyazobenzol*, $C_{12}H_{10}ON_2$, gelbe Nadeln, F. 152°, das durch sekundäre Prozesse sich bildet. Ebenfalls durch sekundäre Prozesse erhält man *Diazoaminobenzol*, $C_{12}H_{11}N_3$, wenn man trockene Benzoldiazoniumsalze mit o-Toluidin in Pyridinlsg. kuppelt. Aminoazoverb. tritt dabei nicht auf. — B. o-Diazotoluol und Anilin liefern bei der Kuppelung in wss. Lsg. mit Natriumacetat und Bicarbonat oder in Pyridin nur das ölige *Benzoldiazoamino-o-toluol*, $C_6H_5 \cdot N_2{}^1H \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)^2$.

IV. p-Toluidin und p-Diazotoluol. p-Diazotoluol mit p-Toluidin gekuppelt, liefert lediglich *p-Diazoaminotoluol*, $(CH_3)^4 \cdot C_6H_4 \cdot N_3{}^1H \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)^4$ (vgl. Griess, Liebig's Ann. **121**. 277), das sich zwar nicht in der Kuppelungsfl. oder in alkoh. Fl., wohl aber beim Behandeln mit p-Toluidin und seinem Chlorhydrat zur Aminoazoverb. umlagern läfst (die entgegengesetzte Bemerkung in Beilstein, IV. 1568, beruht auf einem Mifsverständnis).

V. p-Toluidin und m-Toluidin. A. m-Diazotoluol und p-Toluidin. *m-p-Diazoaminotoluol* (*3,4'-Dimethyldiazoaminotoluol*), $C_{14}H_{15}N_3 = (CH_3)^3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3{}^1H \cdot C_6H_4(CH_3)^4$. B. Aus diazotiertem m-Toluidin durch p-Toluidin und Natriumbicarbonat als einziges Prod. Schöne, derbe, schwefelgelbe Nadeln aus Lg. F. 96 bis 97°. — *p-Tolylazo-m-tolylphenylharnstoff*, $C_{21}H_{20}ON_4 = (CH_3)^3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4(CH_3)^4$. B. Aus der Diazoaminoverb. durch Carbanil in Äther. Weifse Nadeln, F. 115° unter Zers. In Ä. zwl. Ist in trockenem Zustande und beim Erwärmen mit indifferenten Mitteln beständig. Liefert mit w. verd. Schwefelsäure oder glatter beim Kochen mit verd. A. ausschliefslich *Phenyl-m-tolylharnstoff*, $C_{14}H_{14}ON_2$, weifse Nadeln aus A., F. 173—174°. — *m-Toluolazo-p-toluidin* wurde bisher noch nicht beobachtet. — B. p-Diazotoluol und m-Toluidin. p-Toluoldiazoniumchlorid mit m-Toluidin in Ggw. von Natriumacetat oder -bicarbonat gekuppelt, liefert ein Prod., das neben viel *p-Toluolazo-m-toluidin* (*2,4'-Dimethyl-4-aminoazotoluol*), goldgelbe Nadeln, F. 127°, wenig *m-p-Diazoaminotoluol* vom F. 96° enthält. Wird die Rk. mit trockenen Diazoniumsalzen in Pyridin vorgenommen, so steigt die Menge der Diazoaminoverb., ohne jedoch so beträchtlich zu werden, wie beim Benzoldiazoniumnitrat. Wenn bei der Krystallisation des in Pyridin gewonnenen Gemenges zu wenig Lg. verwendet wird, so entstehen Mischkrystalle, goldgelbe Nadeln, F. 91—92°.

VI. o-Toluidin und p-Toluidin. A. o-Diazotoluol und p-Toluidin bilden in langsamer Rk. schwierig zu krystallisierende Prodd., deren Zus. wesentlich

von der Wahl des zur Abstumpfung der Mineralsäure dienenden Mittels abhängt. Nimmt man Natriumbicarbonat, so scheidet sich der gröfste Teil des p-Toluidins als Öl ab. Es entsteht langsam in der an p-Toluidin armen Fl. ein geringer Nd. von *o-p-Diazoaminotoluol*, während Stickstoff entweicht, und die vom Öl getrennte Reaktionsfl. eine braune Abscheidung giebt, ein Gemenge von hauptsächlich *o-Kresol-o-disazotoluol* und wenig *o-Toluolazo-o-kresol*. Diese Verbb. kommen so zustande, dafs das o-Diazotoluol wegen der Ausscheidung des p-Toluidins mit diesem sich nicht kuppeln kann, sondern vielmehr sich langsam zu o-Kresol zers., welches dann mit zwei oder einem Mol. o-Diazotoluol kuppelt. In etwas besserer Ausbeute entsteht die Diazoaminoverb. beim Abstumpfen der S. durch Natriumacetat, da die Essigsäure das p-Toluidin in Lsg. hält; als Nebenprod. bildet sich hier unter Wanderung der Diazogruppe und Stickstoffabspaltung *p-Toluolazo-o-kresol*. o-Toluolazo-p-toluidin wurde niemals gefunden. — *o-Kresol-o-disazotoluol (4,6-Di-[2'-methylphenylazo-]-2-methyl-1-oxybenzol)*, $C_{21}H_{20}ON_4 = C_6H_2(OH)^1(CH_3)^2[N^{4,6} : N^1 \cdot C_6H_4(CH_3)^2]_2$. Violettbraune, weiche Krystalle, welche nicht aus Lg., sondern erst aus A. vom richtigen F. 149° erhalten werden (s. NÖLTING u. WERNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3260). In W., verd. Säuren und k. Alkalien unl., in k. A. und h. Alkalien zl., in alkoh. Alkalien ll. — *o-Toluolazo-o-kresol (4-Oxy-3,2'-dimethylazobenzol)*, $C_{14}H_{14}ON_2 = (CH_3)^2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2{}^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^3(OH)^4$. Findet sich in geringer Menge in den alkoh. Mutterlaugen der Disazoverb. Breite, gelbe Nadeln aus Lg. F. 132° (vgl. NÖLTING u. WERNER a. a. O.). — *o-p-Diazoaminotoluol (2,4'-Dimethyldiazoaminobenzol)*, $C_{14}H_{15}N_3 = (CH_3)^2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2{}^1H \cdot C_6H_4(CH_3)^4$. Scheidet sich langsam aus dem öligen Reaktionsprodukt ab. Hellgelbe Nadeln aus Ligroin, F. 119—120°. — *p-Toluolazo-o-kresol (4-Oxy-3,4'-dimethylazobenzol)*, $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_4(CH_3)^4 \cdot N_2{}^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^3(OH)^4$. Gelbrote Blättchen aus Alkohol. F. 163°. — B. p-Diazotoluol und o-Toluidin liefert ebenfalls je nach der Art des Abstumpfungsmittels der Mineralsäure verschiedene Prodd. Bei Verwendung von Natriumacetat erhält man ein gelbes Öl, aus dem sich *p-Toluolazo-o-toluidin* und als Hauptprod. das in Lg. leichter l. *o-p-Diazoaminotoluol* vom F. 119—120° (s. oben) isolieren lassen; nebenher entsteht *p-Toluolazo-o-kresol* vom F. 163°, wobei wiederum eine Wanderung der Diazogruppe angenommen werden mufs, die hier eigentümlicherweise vom positiven zum negativeren (o-Tolyl-)Rest vor sich geht. Benutzt man Natriumbicarbonat als Abstumpfungsmittel, so scheidet sich ein o-Toluidin enthaltendes Öl ab, das von festen Prodd. hauptsächlich *p-Toluolazo-o-toluidin* enthält, während die Menge des *o-p-Diazoaminotoluols* sehr zurücktritt; die vom Öl befreite wss. Fl. liefert *o-Kresoldisazo-p-toluol* (Wanderung der Diazogruppe und Abspaltung von N_2) und *p-Toluolazo-p-kresol*. — *p-Toluolazo-o-toluidin (3,4'-Dimethyl-4-aminoazobenzol)*, $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_4(CH_3)^4 \cdot N_2{}^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^3(NH_2)^4$. Orangegelbe, kleine Nadeln oder derbere Kryställchen aus viel sd. Lg. F. 128°. In Lg. wl. — *o-Kresoldisazo-p-toluol (2-Oxy-3,5-di-[4-methylphenylazo-]-1-methylbenzol*, $C_{21}H_{20}ON_4 = C_6H_2(CH_3)^1(OH)^2[\cdot N : N^1 \cdot C_6H_4(CH_3)^4]_2^{3,5}$. Krystalle aus A. und Lg., F. 164°. — *p-Toluolazo-p-kresol (2-Oxy-5,4'-dimethylazobenzol)*, $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_4(CH_3)^4 \cdot N_2{}^1 \cdot C_6H_3(OH)^2(CH_3)^5$. Rote Nadeln aus A., F. 110—112°. — *o-Toluolazo-p-tolylphenylharnstoff*, $C_{21}H_{20}ON_4 = C_6H_4(CH_3)^4 \cdot N^1(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N^1 \cdot C_6H_4(CH_3)^2$. B. Aus o-p-Diazoaminotoluol durch Phenylisocyanat in Ä. Rein weifse Nadeln, F. 117 bis 118° unter Verpuffung. Ist gegen sd. Bzl. beständig; liefert aber mit h. verd. Schwefelsäure oder besser mit sd. A. *Phenyl-p-tolylharnstoff*, $C_{14}H_{14}ON_2$, F. 212°. Durch besondere Verss. wurde nachgewiesen, dafs Phenyl-o-tolylharnstoff nicht bei 212° (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2410), sondern bei 196° schm. Merkwürdig ist, dafs das positivere Amin (p-Toluidin) im Harnstoff bleibt, und o-Kresol entsteht, während bei anderen Rkk. stets gefunden wurde, dafs Phenylisocyanat sich an den mit dem negativeren Rest gebundenen Stickstoff anlagert.

VII. m-Toluidin und m-Toluidin. m-Toluoldiazobenzolchlorid mit

m-Toluidin unter Zusatz von Natriumacetat, -bicarbonat oder -carbonat gekuppelt, liefert ein Öl, aus dem sich *m-Toluolazo-m-toluidin* (*2,3'-Dimethyl-4-aminoazobenzol*), $C_{17}H_{15}N_3$, in gelbbraunen Nadeln vom F. 80° leicht isolieren läßt; das zu 50 % entstehende Diazoaminoprod. ist schwierig rein abzuscheiden, da es ll. u. von geringer Krystallisationstendenz ist. Man erhält es leichter in Pyridinlsg. *m-Diazoaminotoluol* (*3,3'-Dimethyldiazoaminobenzol*), $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_4(CH_3)^3 \cdot N_3{}^1H \cdot C_6H_4(CH_3)^3$. B. Aus festem m-Toluoldiazoniumnitrat (sehr explosive, farblose Nadeln) beim Eintragen in die k. Pyridinlsg. von m-Toluidin u. Fällen mit Eiswasser. Zu kugel- oder warzenförmigen Gebilden vereinigte, gelbe Nadeln aus PAe. F. 50—52° ohne Zers. Bleibt leicht überschmolzen. In organischen Mitteln ll. Ausbeute gering.

VIII. m-Toluidin und o-Toluidin. A. m-Diazotoluol und o-Toluidin bilden bei Verwendung irgend eines Abstumpfungsmittels ein Gemisch von wenig *m-Toluolazo-o-toluidin* und viel *m-o-Diazoaminotoluol*, das aber wegen seiner größeren Löslichkeit schwierig zu reinigen ist. — *m-Toluolazo-o-toluidin* (*3,3'-Dimethyl-4-aminoazobenzol*), $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_4(CH_3)^3 \cdot N_2{}^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^3(NH_2)^4$. Gelbbraune Blättchen oder braune Nädelchen aus Lg. F. 124° ohne Zers. — *m-o-Diazoaminotoluol* (*3,2'-Dimethyldiazoaminobenzol*), $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_4(CH_3)^3 \cdot N_3{}^1H \cdot C_6H_4(CH_3)^2$. Reingelbe, derbe Krystalle aus wenig Lg. F. 74° ohne Zers. Ist in reinem Zustand auch am Licht beständig. — *o-Toluolazo-m-tolylphenylharnstoff*, $C_{21}H_{20}ON_4 = C_6H_4(CH_3)^3 \cdot N^1(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)N{:}N^1 \cdot C_6H_4(CH_3)^2$. B. Aus m-o-Diazoaminotoluol durch Phenylisocyanat in A. Farblose Kryställchen. F. 114—116° (bisweilen 118—119°). Gegen sd. Bzl. ziemlich beständig, liefert es mit h. Schwefelsäure oder sd. verd. A. *Phenyl-m-tolylharnstoff*, $C_{14}H_{14}ON_2$. F. 168°. — B. o-Diazotoluol und m-Toluidin. o-Toluoldiazoniumchlorid in wss. Lsg. mit m-Toluidin gekuppelt, ergiebt einen orangefarbenen Nd., aus dem sich o-Toluolazo-m-toluidin und o-m-Diazoaminotoluol isolieren lassen; die Menge des letzteren steigt, wenn beide Fll. vor der Mischung mit Natriumbicarbonat oder besser mit Sodalsg. versetzt werden, ebenso, wenn man in Ggw. von Pyridin arbeitet; die Verhältnisse sind ähnlich wie bei der Rk. zwischen Benzoldiazoniumsalzen und m-Toluidin. — *o-Toluolazo-m-toluidin* (*2,2'-Dimethyl-4-aminoazobenzol*, $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_4(CH_3)^2 \cdot N_2{}^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^2(NH_2)^4$. Gelbe Nadeln aus Lg. F. 116—117°. In h. Lg. ll.

IX. Die Prodd. der Einw. von o-Toluoldiazoniumsalzen auf o-Toluidin, das *o-Diazoaminotoluol* und das *o-Aminoazotoluol*, sind bekannt. Bei der Rk. in wss. Lsg. tritt die Aminoazoverb. nicht auf; mit gasförmiger salpetriger S. entsteht bei Verwendung reinsten o-Toluidins die Diazoaminoverb., sonst die Aminoazoverb. (s. NÖLTING u. WITT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 78).

X. p-Toluidin und die Nitrodiazobenzole. — 1. p-Nitrodiazobenzol und p-Toluidin (vgl. BAMBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 839; C. **95**. I. 1133). *p-Nitrobenzoldiazoamino-p-toluol*, $C_{13}H_{12}O_2N_4$. B. Aus diazotiertem p-Nitranilin (überschüssiges Nitrit wird durch Acetamid zerstört), p-Toluidinchlorhydrat u. Natriumacetat. Feine, goldgelbe Nadeln aus A. durch W. oder derbe, stark glänzende, rote, granatähnliche Krystalle aus Ä. oder h. absolutem A. F. 158,5—161,5°. Beide Modifikationen sind, wie schon BAMBERGER angiebt, chemisch identisch; sie lassen sich ineinander überführen; die gelbe ist die unbeständigere u. tritt bei Abscheidung aus Lsgg. zuerst auf, bei längerer Berührung mit einem Lösungsmittel geht sie in die rote über; bei schneller Krystallisation tritt die gelbe, bei langsamer die rote vorwiegend auf. Ist in Lsgg. sehr beständig. Aminoazoprod. entsteht bei der Kuppelung nicht. — *p-Nitrobenzolazo-p-kreosol* (*4'-Nitro-5-methyl-2-oxyazobenzol*), $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_4(NO_2)^4 \cdot N_2{}^1 \cdot C_6H_3(OH)^2(CH_3)^5$. B. Ist in den Mutterlaugen von der Darst. des p-Nitrobenzoldiazoamino-p-toluols in geringer Menge nachweisbar. Darst. aus p-Nitrodiazobenzolchlorid u. p-Kresol in Sodalsg. Schöne, weiche, braune Nadeln aus A. F. 186,5°. In k. A. wl., in kohlensauren Alkalien unl., in kaustischen l. —

2. m-Nitrodiazobenzol und p-Toluidin liefern als einziges Prod. das von GOLDSCHMIDT und MOLINARI beschriebene *4-Methyl-3'-nitrodiazoaminobenzol* vom F. 107° (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2573), während Aminoazoverb. nicht nachzuweisen ist. — 3. o-Nitrodiazobenzol und p-Toluidin. *o-Nitrobenzoldiazoamino-p-toluol* (*4'-Methyl-2-nitrodiazoaminobenzol*), $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_4(NO_2)^2 \cdot N_2{}^1H \cdot C_6H_4(CH_3)^4$. Darst. o-Nitranilin wird in starker Salzsäure diazotiert, die Mineralsäure abgestumpft u. die Lsg. mit salzsaurem p-Toluidin u. Natriumacetat gefällt. Goldgelbe Nadeln aus A. F. 112,5°. Wird erst bei längerem Kochen mit Salzsäure zers. Aminoazoverb. tritt bei der Kuppelung nicht auf.

XI. m-Toluidin und die Nitrodiazobenzole. 1. Aus p-Nitrodiazobenzol und m-Toluidin entsteht ein rotes Prod., das aus A. oder Bzl. in tiefroten Blättern vom F. 125—126° krystallisiert; diese sind Mischkrystalle, die aus *p-Nitrobenzolazo-m-toluidin* und *p-Nitrobenzoldiazoamino-m-toluol* in verschiedenem Verhältnis bestehen; eine Trennung durch Krystallisation ist nicht möglich. — *p-Nitrobenzolazo-m-toluidin* (*4'-Nitro-2-methyl-4-aminoazobenzol*), $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_4(NO_2)^4 \cdot N_2{}^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^2(NH_2)^4$. B. Aus dem Kuppelungsgemisch von p-Nitrodiazobenzol u. m-Toluidin durch Kochen mit starker Salzsäure, wobei die Diazoaminoverb. zers. wird; mit Ammoniak fällt zuerst p-Nitranilin, dann die Aminoazoverb. Tiefrote bis rotviolette Nadeln aus A. F. 152—153°. — *p-Nitrobenzoldiazoamino-m-toluol* (*4-Nitro-3'-methyldiazoaminobenzol*), $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_4(NO_2)^4 \cdot N_2{}^1H \cdot C_6H_4(CH_3)^3$. B. Aus festem p-Nitrodiazobenzolchlorid u. m-Toluidin in Pyridinlsg. in ziemlich heftiger Rk.; Fällung durch Eiswasser. Ausziehen des Rohprod. mit Lg. u. Umkrystallisieren des ll. Anteils. Orangegelbe Nadeln. F. 138°. Zers. sich oberhalb des F. — 2. m-Nitrodiazobenzol u. m-Toluidin. *m-Nitrobenzolazo-m-toluidin* (*3'-Nitro-2-methyl-4-aminoazobenzol*), $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_4(NO_2)^3 \cdot N_2{}^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^2(NH_2)^4$. B. Aus m-Nitrodiazobenzolchlorid, salzsaurem m-Toluidin u. Natriumacetat. Kleine, orangefarbene Nadeln aus A. F. 172°. — *m-Nitrobenzoldiazoamino-m-toluol* (*3-Nitro-3'-methyldiazoaminobenzol*), $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_4(NO_2)^3 \cdot N_2{}^1H \cdot C_6H_4(CH_3)^3$. B. Festes m-Nitrobenzoldiazoniumchlorid läßt man in Pyridin mit m-Toluidin reagieren, fällt mit W. u. extrahiert mit Ä. Den halbfesten Rückstand der äth. Lsg. kocht man mit Lg. aus, wobei die Diazoaminoverb. gelöst wird. Warzenförmige Aggregate aus Bzl. F. 89—92°. — 3. o-Nitrodiazobenzol u. m-Toluidin. *o-Nitrobenzoldiazoamino-m-toluol* (*2-Nitro-3'-methyldiazoaminobenzol*), $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_4(NO_2)^2 \cdot N_2{}^1H \cdot C_6H_4(CH_3)^3$. Hauptprod. der Einw. von o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf m-Toluidin in Ggw. von Natriumacetat. Anfangs rötliche, dann gelbe Nadeln aus A. F. 113—115°. Wird beim Kuppeln in Pyridinlsg. fast ausschließlich erhalten. — *o-Nitrobenzolazo-m-toluidin* (*2'-Nitro-2-methyl-4-aminoazobenzol*), $C_{13}H_{12}N_4O_2 = C_6H_4(NO_2)^2 \cdot N_2{}^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^2(NH_2)^4$. B. Neben der Diazoaminoverb., von der es durch Krystallisation aus A. geschieden wird. Violettrote Nadeln. F. 119—121°.

XII. o-Toluidin und die Nitrodiazobenzole. — 1. p-Nitrodiazobenzolchlorid und o-Toluidin liefern bei der Kuppelung in Ggw. von Natriumacetat ein scharlachrotes Rohprod., welches ein durch Krystallisation aus A. nicht trennbares Gemisch der Aminoazo- und Diazoaminoverb. vom F. 137—138° bildet; kocht man es mit viel Lg., so geht hauptsächlich die letztere Verb. in Lsg. *p-Nitrobenzoldiazoamino-o-toluol* (*4-Nitro-2'-methyldiazoaminobenzol*), $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_4(NO_2)^4 \cdot N_2{}^1H \cdot C_6H_4(CH_3)^2$. Braungelbe Kryställchen bei raschem Abkühlen der Lg.-Lsg. F. 135° unter Zers. Bei langsamem Abkühlen der Lg.-Lsg. mischen sich rote Nadeln bei, die bei längerem Verweilen der Krystalle in der Fl. das einzige Prod. bilden. Wie bei dem p-Nitrobenzoldiazoamino-p-toluol, liegen zwei verschiedene Modifikationen vor; die rote ist die beständigere und schwerer l.; sie schm. etwas höher (bei 138—141°). Beide lassen sich ineinander überführen. — *p-Nitrobenzolazo-o-toluidin* (*4'-Nitro-3-methyl-4-aminoazobenzol*), $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_4(NO_2)^4 \cdot N_2{}^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^3(NH_2)^4$. B. Aus dem

mit Lg. ausgezogenen Gemisch von Diazoamino- und Aminoazoverb. durch Kochen mit starker Salzsäure, wobei der Rest der ersteren zers. wird. Zerlegung des Chlorhydrats mit Ammoniak u. W. Kleine, derbe, rote Krystalle aus A. F. 195—197°. — *p-Nitrobenzolazo-o-kresol* (*4'-Nitro-3-methyl-4-oxyazobenzol*), $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_4(NO_2)^4 \cdot N_2^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^3(OH)^4$. B. Nebenprod. von der Kuppelung des p-Nitrodiazobenzols mit o-Toluidin, wobei für die Entstehung des o-Kresols eine Wanderung der Diazoniumgruppe Vorbedingung ist. Hochrote Nädelchen aus A. F. 202°. — 2. m-Nitrodiazobenzolchlorid und o-Toluidin bilden, mit Natriumacetat gekuppelt, ein steinhartes, orangegelbes Gemisch von Diazoaminoverb. mit ziemlich viel Aminoazoverb. Trennung durch Lösen in Bzl. und Fällen mit PAe., wobei sich hauptsächlich Aminoazoverb. abscheidet; die Mutterlauge wird eingedunstet; nach dem Erkalten der konz. Lsg. werden die gelben Warzen der Diazoaminoverb. von den roten Nadeln der Aminoazoverb. mechanisch getrennt. *m-Nitrobenzoldiazoamino-o-toluol* (*3-Nitro-2'-methyldiazoaminobenzol*), $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_4(NO_2)^3 \cdot N_2{}^1H \cdot C_6H_4(CH_3)^2$. Gelbe, kurze Nädelchen aus viel Lg. F. 110—111°. Zers. sich bei höherer Temperatur. — *m-Nitrobenzolazo-o-toluidin* (*3'-Nitro-3-methyl-4-aminoazobenzol*), $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_4(NO_2)^3 \cdot N_2^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^3(NH_2)^4$. Schöne, stark glänzende, rote Blättchen aus Bzl. oder A. F. 151—152°. — 3. o-Nitrodiazobenzol und o-Toluidin. *o-Nitrobenzoldiazoamino-o-toluol* (*2-Nitro-2'-methyldiazoaminobenzol*), $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_4(NO_2)^2 \cdot N_2{}^1H \cdot C_6H_4(CH_3)^2$. B. Hauptprod. der Einw. von o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und salzsaurem o-Toluidin bei Ggw. von Natriumacetat. Gelbe Nadeln aus A. F. 134—135° ohne Zers. — *o-Nitrobenzolazo-o-toluidin* (*2'-Nitro-3-methyl-4-aminoazobenzol*), $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_4(NO_2)^2 \cdot N_2^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^3(NH_2)^4$. B. In geringer Menge aus den alkoh. Mutterlaugen der Diazoaminoverb. durch W. fällbar. Rote Nadeln aus Lg. F. 99° ohne Zers. — Vf. schreibt das bei diesem o-Toluidinderivat auffällige Zurücktreten der Aminoazoverb. einem hindernden Einfluſs der o-ständigen Nitrogruppe zu, ähnlich, wie dies beim Diazobenzol-o-carbonsäureester zu bemerken ist (siehe: J. pr. Chem. **63**. 276; C. **1901**. I. 1369).

Als Hauptresultate der Arbeit sind folgende zu verzeichnen: Die schon von P. Griess beobachtete Thatsache, daſs die beim Kuppeln von $X \cdot N_2Cl + Y \cdot N_2H_2$ u. $Y \cdot N_2Cl + X \cdot NH_2$ entstehenden Diazoaminoverbb. unter einander identisch sind, wird von neuem bestätigt. Beim Kuppeln in wss.-essigsaurer oder neutraler Lsg. entsteht nur dann lediglich die Diazoaminoverb., wenn das zu kuppelnde Amin, Anilin oder ein in p-Stellung substituiertes Anilin ist; in allen anderen Fällen bildet sich nebenher Aminoazoverb., die bei Verwendung von m-Toluidin zum Hauptprod. wird. Substituenten in o-Stellung zur Diazoniumgruppe befördern die B. der Diazoaminoverbb. Wasserstoffionen in der Lsg. verstärken bei Aminen, die Neigung zur B. von Aminoazoverbb. haben, diese Tendenz; infolge davon werden dann beim Arbeiten in Pyridinlsg. reichliche Mengen von Diazoaminoverbb. erhalten. Zahlreiche Nebenprodd. lassen sich nur durch Wanderung der Diazogruppe von einem Rest zum anderen erklären; dabei wird im allgemeinen die Regel von Schraube und Fritsch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 287; C. **96**. I. 595) bestätigt, daſs in neutraler und in saurer Lsg. diese Wanderung vom negativen zum positiven Rest stattfindet; bei sehr ähnlichen Aminen (o- und p-Toluidin) ist aber auch die Möglichkeit der entgegengesetzten Wanderung nachgewiesen worden (vgl. auch Hantzsch u. Perkin, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1412; C. **97**. II. 296). Einige Diazoaminoverbb. kommen in zwei physikalischen Modifikationen vor. Vf. giebt zum Schluſs eine Übersicht der beschriebenen Diazoamino- u. Aminoazoverbb. (J. pr. Chem. **65**. 401—471. 6/5. [Dez. 1901]. Dresden. Org.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) Rassow.

B. Prager, *Über fettaromatische Aminoazokörper II.* Wie in der ersten Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3600; C. **1901**. II. 1303) berichtet wurde, reagiert

Benzolazomethylaminocrotonsäureäthylester, $CH_3 \cdot C(NHCH_3) : C(N : N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (bezw. desmotrope Formel), mit p-Nitrobenzaldehyd in molekularem Verhältnis unter B. einer *Verbindung*, $C_{20}H_{22}O_5N_4$, welche beim Erwärmen mit SS. Methylamin abspaltet, aber weder Nitrobenzaldehyd noch Benzolazoacetessigester als Spaltungsstücke liefert. Die fernere Unters. ergab, daſs die Verb. nach der Formel $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(: N \cdot CH_3) \cdot CH(N : N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ konstituiert ist; sie ist demnach als *2-Benzolazo-3-methylimino-5-p-nitrophenylpentanol-(5-)säure-(1-)äthylester* zu bezeichnen. Die Verb. liefert nämlich, wenn ihre Lsg. in verd. SS. auf ca. 70° erwärmt wird, neben Methylamin eine Verb. $C_{19}H_{19}O_6N_3$ (gelbliche Krystalle, F. 147—148° korr.; wl. in PAe., sonst ll.), welche bei stundenlangem Kochen mit alkoh. Schwefelsäure unter Abspaltung von A. in eine laktonartige Verb. $C_{17}H_{13}O_5N_3$ (orangefarbene Krystalle; Zersetzungspunkt 218° korr.; swl.) übergeht. Andererseits ergab die Spaltung der Verb. $C_{20}H_{22}O_5N_4$ durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eg.-Lsg., daſs pro 1 Molekulargewicht $C_{20}H_{22}O_5N_4$ glatt 1 Molekulargewicht Anilin entsteht; α-Aminoacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (das normale Reduktionsprod. von Benzolazoacetessigester, Benzolazomethylaminocrotonsäureester etc.), tritt bei der Reduktion der Verb. $C_{20}H_{22}O_5N_4$ nicht auf. Mit diesem Verhalten steht die oben angeführte Konstitutionsformel in gutem Einklang. Die Verbindung $C_{19}H_{19}O_6N_3$ ist demnach als *2-Benzolazo-5-p-nitrophenylpentanon-(3-)ol-(5-)säure-(1-)äthylester*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(N : N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, die Verbindung $C_{17}H_{13}O_5N_3$ als *2-Benzolazo-5-p-nitrophenylpentanon-(3-)olid-(1,5)*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot$

$$\begin{array}{l} CH \cdot CH_2CO \cdot CH(N : N \cdot C_6H_5) \cdot CO \\ \llcorner O \text{———————————————}\lrcorner \end{array}$$

, zu bezeichnen.

Der am Stickstoff nicht substituierte Benzolazoaminocrotonsäureester reagiert mit p-Nitrobenzaldehyd, wie früher mitgeteilt wurde, unter Alkoholaustritt u. Entstehung der Verb.

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C : N \text{—} CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ \quad\quad\;\, | \qquad\qquad | \\ C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH \cdot CO \cdot O \end{array}$$

. Diese gänzliche Verschiedenheit der Aldehydreaktion bei dem methylierten u. dem nicht methylierten Körper spricht für die Imidkonstitution der beiden Basen. Für die Farbstoffsalze bleibt jedoch die Aminoformel die wahrscheinlichere. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1862—66. 24/5. [12/5.] Berlin. Hofmannhaus.) PRAGER.

P. Freundler u. L. Béranger, *Über p,p-Dinitrohydrazobenzol*. Die Nitrierung von *Diacetylhydrazobenzol* liefert als Hauptprodukt ein Dinitroderivat, $[NO_2C_6H_4 \cdot N(COCH_3)]_2$, gelbliche Flitter (aus Aceton), F. 186—187°, wl. in A. u. Ä.; gleichzeitig erhält man in geringer Menge p,p-Dinitroazobenzol vom F. 220°. Verss., das *Dinitrodiacetylhydrazobenzol* zu Dinitrohydrazobenzol zu verseifen, waren ergebnislos; beim Erhitzen erstgenannter Verb. mit alkoh. NH_3 oder mit alkoh. NaOH wurde im wesentlichen Dinitroazobenzol gebildet. Die Reduktion von p-Dinitroazobenzol mit $(NH_4)_2S$ nach den Angaben von WILLGERODT (J. pr. Chem. [2] **42**. 49; C. **90**. II. 239), WERNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3272; C. **1900**. I. 182) und RASSOW (J. pr. Chem. [2] **65**. 105; C. **1902**. I. 992) führte zu einer gut krystallisierenden, orangegelben *Verbindung*, welche in allen Eigenschaften mit dem von den genannten Autoren als Dinitrohydrazobenzol beschriebenen Prod. übereinstimmt, abgesehen von ihrem bei 280° liegenden F. (WILLGERODT 248—250°, WERNER 228—234°, RASSOW 238°). Vielleicht ist der durch Reduktion von Dinitroazobenzol mit $(NH_4)_2S$ resultierende Körper gar kein Dinitrohydrazobenzol, sondern eine tautomere Verb.; man könnte ihm die Formel $HO \cdot ON{=}C_6H_4{=}N \cdot N{=}C_6H_4{=}NO \cdot OH$ zuschreiben. — Die kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 465; C. **1902**. I. 754) beschriebene *Molekularverbindung des Diacetylhydrazobenzols mit Azobenzol* lieferte bei der Nitrierung stets nur ein Gemisch von Dinitroazobenzol u. Dinitrodiacetylhydrazobenzol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1219—21. 26/5.*) HENLE.

A. Wohl und **Hans Schiff**, *Über Derivate des Phenyltriazans.* Das *Nitrosoformylphenylhydrazin*, NO·N(C_6H_5)·NH·CHO (Wohl, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2759; C. **1900**. II. 960) stellt man am besten dar durch Zufügen von 150 ccm bis zur Eisbildung abgekühlter, zweifach normaler Schwefelsäure zu einer ebenfalls stark gekühlten, mit 10 g Nitrit versetzten Lsg. von 13,6 g Formylphenylhydrazin in 100 ccm ca. zweifach normaler Natronlauge. — Das aus der Nitrosoverb. durch Reduktion mit Na-Amalgam in A. und Fällen mit Benzaldehyd nach dem früheren Verf. gewonnene *Benzylidenformylphenyltriazon*, C_6H_5·CH:N·N(C_6H_5)·NH·CHO, liefert bei etwa dreistündigem Kochen mit Acetylchlorid u. Essigsäureanhydrid das *Benzylidenacetylformylphenyltriazon*, C_6H_5·CH:N·N(C_6H_5)·N($COCH_3$)·CHO; spießige Nadeln aus A.; F. 125°; l. in A., Ä.; unl. in PAe. — Von alkoh. Kalilauge wird die Acetylverb. zum *Benzylidenacetylphenyltriazon*, C_6H_5·CH:N·N(C_6H_5)·NH·$COCH_3$, verseift; Nadeln aus 50%ig. A.; F. 162—164° unter Zers. — Wird eine Lsg. von 12 g Acetylphenylhydrazin in 45 ccm A. + 15 ccm 33%ig. Kalilauge mit einer gesättigten Lsg. von 18 g Na-Nitrit vermischt u. unter guter Kühlung mit 38,5 ccm fünffach normaler, auf 120 ccm verd. Schwefelsäure angesäuert, so scheiden sich 10 g des ziemlich zers. *Nitrosoacetylphenylhydrazins*, NO·N(C_6H_5)·NH·$COCH_3$, ab; F. 63° unter Zers.; ll. in A., schwerer in Ä. — Als diese Verb. mit Na-Amalgam reduziert u. die Lsg. mit Benzaldehyd gefällt wurde, schied sich das oben erwähnte Benzylidenacetylphenyltriazan ab. — Die Spaltung der Benzylidenverbb. gelang nicht; wss. Mineralsäuren greifen sie erst beim Erwärmen an, zers. sie dann aber bis zum Phenylhydrazin; auf Zusatz von SS. zur alkoh. Lsg. bilden sich, ohne daſs Benzaldehyd in erheblichen Mengen auftritt, tiefgefärbte Prodd. — Die bei der Reduktion der Nitrosoderivate erhaltenen alkoh. Fll. lassen sich zwar im Vakuum im wesentlichen unzers. eindampfen, beim Vers., den Rückstand durch Umlösen zu reinigen, färbten sich jedoch die Fll. tiefrot u. gaben schlieſslich nur das Acylhydrazin, von dem man ursprünglich ausgegangen war. In den roten Substanzen liegen vielleicht Körper vom Typus R·NH·N(C_6H_5)·N:N·N(C_6H_5)·NH·R od. R·NH·N(C_6H_5)·NH·NH·N(C_6H_5)·NH·R vor, welche den Bisdiazotetrazonen, z. B. C_6H_5·N:N·N(C_6H_5)·N:N·N(C_6H_5)·N:N·C_6H_5 (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2748; C. **1900**. II. 897), entsprechen würden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1900—1904. 24/5. [12/5.]. I. Chem. Lab. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

A. Michaelis, *Über aromatische Arsenverbindungen.* (Zweite Abhandlung; Forts. von C. **1902**. I. 923.) II. Die sekundären aromatischen Chlorarsine. 1. *Diphenylchlorarsin*, $(C_6H_5)_2AsCl$. B. aus Quecksilberdiphenyl und Monophenylchlorarsin (dabei darf aber, nach dem Eintragen der Hg-Verb., nur noch 5—10 Min. erhitzt werden); ferner aus Triphenylarsin, das man in das Dichlorid überführt und dieses dann bei 13—14 mm Druck destilliert. Kp. 333°. — *Dinitrodiphenylchlorarsin*, $(C_6H_4·NO_2)_2AsCl$. B. Man leitet Chlor in eine Suspension von Tetranitrotetraphenyldiarsin in Bzl. und zers. das gebildete Trichlorid, $(C_6H_4·NO_2)_2AsCl_3$, durch Eintragen von Tetranitrotetraphenyldiarsin in die Lsg.; schwach gelblich gefärbte Nädelchen, F. 112°, ll. in Bzl. und Chlf., swl. in Ä. — *Dinitrophenylbromarsin*, $(C_6H_4·NO_2)_2AsBr$. B. analog derjenigen des Chlorarsins; wasserhelle Blättchen, F. 93°.

Diphenylarsenigsäure, $(C_6H_5)_2AsOH$, ist als solche nicht beständig, sondern geht sofort in das Anhydrid über. Der *Diphenylarsenigsäurephenolester (Phenoxyldiphenylarsin)*, $(C_6H_5)_2AsOC_6H_5$, farblose, beim Abkühlen nicht erstarrende Fl., Kp_{18}. 230 bis 231°, D^{11}. 1,3113, wird analog dem Phenylarsenigsäureester dargestellt; wird durch W. bei 100° in Phenol und Diphenylarsenoxyd gespalten und addiert Halogene. — *Phenoxyldiphenylarsinchlorid*, $(C_6H_5)_2AsCl_2·OC_6H_5$. Nadeln, F. 121—122°; zerfällt durch W. in Diphenylarsinsäure, Phenol und HCl. — *Phenoxyldiphenylarsinbromid*, $(C_6H_5)_2AsBr_2·OC_6H_5$. Gelbrote Krystalle, F. 100°.

Dinitrodiphenylarsenige Säure, $(C_6H_4·NO_2)_2AsOH$. B. aus Dinitrodiphenylchlor-

arsin; Nädelchen (aus A.), F. 149° (Braunfärbung). Ihre Salze sind sehr unbeständig. — *Diphenylarsensulfid*, $[(C_6H_5)_2As]_2S$. B. aus Diphenylarsenoxyd oder Diphenylchlorarsin und H_2S in alkoh. Lsg.; seideglänzende Nädelchen (aus A.), F. 67°. Wird durch konz. HCl in Diphenylchlorarsin umgewandelt. — *Dinitrodiphenylarsenmonosulfid*, $[(C_6H_4\cdot NO_2)_2As]_2S$. B. aus überschüssigem Tetranitrotetraphenyldiarsin beim Kochen mit einer Lsg. von Schwefel in Bzl.; gelbe, zu Warzen gruppierte Nädelchen (aus Bzl. + A.), F. 156°. — *Diamidodiphenylarsenmonosulfid*, $[(C_6H_4\cdot NH_2)_2As]_2S$. B. beim Einleiten von H_2S in die stark ammoniakalische Lsg. der Dinitrodiphenylarsinsäure und Fällen der stark verd. Lsg. mit HCl; weißes, amorphes Pulver, F. 110°. Giebt in W. ll. Salze. Sulfat $[(C_6H_4\cdot NH_2)_2As]_2S,2H_2SO_4$, schneeweiße Blättchen. Acetylverb. F. (unscharf) 175°.

Tetraphenyldiarsin (Phenylkakodyl), $(C_6H_5)_2As\cdot As(C_6H_5)_2$. B. beim Erhitzen von Diphenylarsenoxyd oder Diphenylarsinsäure mit phosphoriger S. in alkoh. Lsg.; krystallinische M., F. 135°. Entzündet sich leicht an der Luft; geht in CO_2-haltiger Atmosphäre in Diphenylarsinoxyd über. — *Tetranitrotetraphenyldiarsin*, $(C_6H_4\cdot NO_2)_2As\cdot As(C_6H_4\cdot NO_2)_2$. B. beim Erhitzen von Dinitrodiphenylarsinsäure mit phosphoriger Säure in Eisessiglsg.; F. 200°. Unl. in allen Lösungsmitteln; verbindet sich leicht mit Chlor, Brom u. Schwefel. Geht bei weiterer Einw. von phosphoriger Säure in das nicht krystallisierbare *Tetraamidotetraphenyldiarsin*, $(C_6H_4\cdot NH_2)_2As\cdot As(C_6H_4\cdot NH_2)_2$, über. Acetylverb., weißes Pulver (aus A.), F. (unscharf) 162°.

Diphenylarsinsäure, $(C_6H_5)_2AsO\cdot OH$. Darst. am bequemsten durch Einleiten von Chlor in mit W. überschichtetes und auf 60—70° (nicht höher!) erwärmtes Diphenylchlorarsin. Giebt beim Eintragen in Salpeter-Schwefelsäure keine Nitrosäure, sondern ein Nitrat $(C_6H_5)_2AsO\cdot ONO_2$, Nädelchen (aus Eg.), F. 125°, das beim Kochen mit W. in Diphenylarsinsäure und HNO_3 zerfällt. Erhitzt man die S. mit dem Nitriergemisch langsam bis zum Sieden, so entsteht *Dinitrodiphenylarsinsäure*, $(C_6H_4\cdot NO_2)_2AsO\cdot OH$, gelbliche, monokline Prismen (aus Eg.), F. 256°, bei höherer Temperatur verpuffend; ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind ll. Läßt sich nicht zur Amidoverb. reduzieren. — Durch Einw. von Bromw. auf Diamidodiphenylarsensulfid erhält man zunächst eine wenig beständige *Tetrabrom-* (F. unscharf 187°), dann eine *Hexabromdiamidodiphenylarsinsäure*, $(C_6HBr_3\cdot NH_2)_2AsO\cdot OH$, weißes, in A. unl., in Eg. wl. Pulver, F. 287°.

Tetraphenylarsendisulfid, $[(C_6H_5)_2As]_2S_2$. B. beim Einleiten von H_2S in eine essigsaure oder stark ammoniakalische Lsg. von Diphenylarsinsäure; weiße Blättchen (aus h. A.), F. 110° (bei 60° bereits sinternd). — *Tetranitrotetraphenylarsentrisulfid*, $[(C_6H_4\cdot NO_2)_2As]_2S_3$. B. aus Tetranitrotetraphenyldiarsin in Bzl. beim Kochen mit überschüssigem Schwefel; gelbe Krystalle, F. 69°.

2. *Phenyl-p-tolylchlorarsin*, $C_6H_5(p\cdot C_7H_7)AsCl$. B. aus Phenylchlorarsin und p-Quecksilberditolyl beim Erhitzen; wasserhelle, ölige, an der Luft nicht rauchende Fl., Kp_{60}. 215—237°. Wird durch Wasser nicht verändert; giebt mit alkoh. KOH *Phenyl-p-tolylarsenoxyd*, $[C_6H_5(C_7H_7)As]_2O$, gelb gefärbte, nicht erstarrende Fl. Das ihm entsprechende *Phenyl-p-tolylarsensulfid*, $[C_6H_5(C_7H_7)As]_2S$, ist gleichfalls ölig. — *Phenyl-p-tolylarsinsäure*, $C_6H_5(C_7H_7)AsO\cdot OH$, weiße Nädelchen (aus h. W.), F. 158—160°. — *Phenyl-p-tolyläthylarsin*, $C_6H_5(C_7H_7)As\cdot C_2H_5$, farblose, obstartig riechende Fl., Kp_{60}. 210—225°; giebt mit Chlor ein *Dichlorid*, weiße Nädelchen (aus Bzl.), F. 148°, mit Jodmethyl das nicht in optisch-aktive Komponenten spaltbare *Phenyl-p-tolyläthylmethylarsoniumjodid*, monokline Nadeln, F. (aus h. W. kryst.) 150—151°, (aus A. kryst.) 145°, mit Jodäthyl *Phenyl-p-tolyldiäthylarsoniumjodid*, monokline Nadeln (aus W.), F. 148°. — *p-Ditolylchlorarsin*, $(CH_3\cdot C_6H_4)_2AsCl$. B. aus Tritolylarsindichlorid beim Destillieren im Vakuum; Krystalle (aus A.), F. 45°.

III. Die tertiären aromatischen Arsine. *Triphenylarsin*, $(C_6H_5)_3As$. Wird am besten durch Einw. von Na-Metall auf eine Lsg. von Arsentrichlorid u. Brom-

benzol in wasserfreiem Ä. in der Kälte dargestellt; krystallisiert (aus A.) triklin, D. 1,306. Platindoppelsalz, $[(C_6H_5)_3As,HCl]_2PtCl_4$, hellgelbe Blättchen (aus Chlf.), F. 285°. — *Triphenylarsindichlorid*, $(C_6H_5)_3AsCl_2$. B. beim Einleiten von Chlor in die Lsg. des Arsins in trocknem CCl_4; weißes Krystallpulver, F. 204—205° (von 158° an sinternd). Geht schon durch die Feuchtigkeit der Luft in das beständigere *Triphenylarsinoxychlorid*, $(C_6H_5)_3As(OH)Cl$, F. 171°, über, das auch beim Einleiten von Chlor in eine Lsg. von Triphenylarsin in käuflichem Chlf. entsteht. Platindoppelsalz, $[(C_6H_5)_3As(OH)Cl]_2PtCl_4$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 180—182°. Das wie das Dichlorid darzustellende *Triphenylarsindibromid*, $(C_6H_5)_3AsBr_2$, weiße Krystalle, F. 215° (von 165° an sinternd) ist wie jenes sehr leicht veränderlich. — *Triphenylarsintetrajodid*, $(C_6H_5)_3AsJ_4$. Stahlblaue Nadeln, F. 142—144°. Ein Dijodid entsteht nicht. — *Triphenylarsinhydroxyd*, $(C_6H_5)_3As(OH)_2$. B. aus dem Dichlorid oder Oxychlorid durch Einw. von NH_3; weiße Nadeln, F. 115—116°. Konz. HNO_3 führt das Hydroxyd in *Triphenylarsinnitrat*, $(C_6H_5)_3As(NO_3)_2$, F. 99—100°, verd. dagegen in *Triphenylarsinoxydnitrat*, $(C_6H_5)_3As(OH)NO_3$, F. 160—161°, über. Chromat gelbroter Niederschlag.

Triphenylalkylarsoniumverbindungen. Die Vereinigung des Triphenylarsins mit Jodmethyl erfolgt ziemlich leicht bei Wasserbadwärme, schwieriger mit Jodäthyl, dagegen nicht mehr mit höheren Jodalkylen. *Triphenylmethylarsoniumjodid*, gelbliche Blättchen (aus A.) oder weiße Nadeln (aus W.), F. 176°; verbindet sich in Eg. mit Chlor zu dem *Jodidchlorid*, $(C_6H_5)_3As(CH_3)JCl_2$, gelbe Blättchen (aus A.), F. 144°; durch Einw. von feuchtem Ag_2O auf seine wss. oder alkoh. Lsg. erhält man das *Triphenylmethylarsoniumhydroxyd*, $(C_6H_5)_3As(CH_3)OH$, prismatische Krystalle (aus A.), F. 125—126°, das sich bei längerem Erhitzen auf 100° in Triphenylarsin u. Methylalkohol zersetzt. — *Triphenylmethylarsoniumchlorid*, $(C_6H_5)_3As\cdot(CH_3)Cl$. B. aus dem Hydroxyd und HCl oder dem Jodid durch AgCl; weiße Nadeln, F. 121°. Platindoppelsalz, $[(C_6H_5)_3As(CH_3)]_2PtCl_6$, gelbrote Nadeln, F. 224 bis 225°. Trägt man das durch Lösen des Hydroxyds in HNO_3 erhältliche *Triphenylmethylarsoniumnitrat*, $(C_6H_5)_3As(CH_3)NO_3$, Nadeln (aus A. + Ä.) in ein gekühltes Nitriergemisch ein, so entsteht das *Trinitrotriphenylmethylarsoniumnitrat*, gelbes Pulver (aus A.), F. 195°.

Triphenyläthylarsoniumjodid, $(C_6H_5)_3As(C_2H_5)J$, Nädelchen (aus A. + Ä.), F. 158°. Platindoppelsalz, $[(C_6H_5)_3As(C_2H_5)]_2PtCl_6$, F. 221°. — *Jodmethyltriphenylarsoniumjodid*, $(C_6H_5)_3As(CH_2J)J$. B. aus Triphenylarsin und Methylenjodid bei erhöhter Temperatur; glänzende, weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 227°. Liefert in Eg. mit Chlor die *Verbindung* $(C_6H_5)_3As(CH_2Cl)JCl_2$, gelbe Krystalle (aus A.), F. 138°, die beim Erhitzen mit NaOH Triphenylarsinhydroxyd und eine gegen Anilin u. alkoh. KOH sich wie Chlf. verhaltende Fl. ($CHCl_2J$?) liefert. — *Jodmethyltriphenylarsoniumchlorid*, $(C_6H_5)_3AsCl\cdot CH_2J$. B. aus dem Jodid durch Erhitzen mit AgCl; Nadeln, F. 208°, ll. in W. und A. — *Triphenyloxymethylarsoniumchlorid* (*salzsaures Triphenylarsenmethylcholin*), $(C_6H_5)_3AsCl\cdot CH_2OH$. B. aus Jodmethyltriphenylarsoniumjodid und Ag_2O; an der Luft zerfließliche Krystalle, F. 112°. Platindoppelsalz, $[(C_6H_5)_3AsCl\cdot CH_2OH]_2PtCl_4$, Nadeln, F. 224°. Das entsprechende *Jodid*, gelbe Nadeln, schm. bei 171°. — *Triphenyloxäthylarsoniumchlorid*, $(C_6H_5)_3AsCl\cdot CH_2\cdot CH_2OH$. B. beim Erhitzen von Triphenylarsin mit Äthylenchlorhydrin; farblose Nadeln (aus A. + Ä.), F. 215°. Platindoppelsalz, F. 223°. — *Salzsaures Triphenylarsenbetaïn*, $(C_6H_5)_3AsCl\cdot CH_2CO_2H$. B. aus gleichen Molekülen Triphenylarsin und Monochloressigsäure bei Wasserbadtemperatur; weiße Nadeln (aus absol. A. + Ä.), F. 145°. Platindoppelsalz, F. 194°. Das *freie Betaïn*, $(C_6H_5)_3AsOH\cdot CH_2\cdot CO_2H$, entsteht auf Zusatz von alkoh. KOH zur alkoh. Lsg. des salzsauren Salzes; kleine, weiße Nadeln (aus absol. A. + Ä.), F. 125°, die bei 100° unter Wasserabgabe in die ringförmige Verbindung übergehen.

Triphenylarsenketobetaïne. (Über ihre Konstitution s. MICHAELIS und KÖHLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1566; C. 99. II. 127.) Sie entstehen durch Vereinigung von Triphenylarsin mit Monohalogenketonen. *Triphenylmethylarsenketobetaïn* entsteht als Chlorhydrat, $(C_6H_5)_3AsCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, bei mehrstündigem Erhitzen von Triphenylarsin und Monochloraceton bei 120°; quadratische Krystalle (aus A.), F. 172°, ll. in W. und A. Auf Zusatz von NaOH oder Sodalsg. zur wss. Lsg. des Chlorhydrats fällt das freie Betaïn, perlmutterglänzende, rhombische Täfelchen (aus h. W.), F. 123°, das bei weiterem Erhitzen W. verliert und in ein bei 194° schm. Anhydrid übergeht. Bromhydrat, $(C_6H_5)_3AsBr\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, farblose Kryställchen, F. 165°; Jodhydrat, F. 161°. — *Tetraphenylarsenketobetaïn.* B. als Bromhydrat *(Triphenylphenacylarsoniumbromid)* aus gleichen Teilen Triphenylarsin und Bromacetophenon bei Wasserbadtemperatur; Nädelchen (aus h. W.), F. 178°. Das durch NaOH oder Sodalsg. daraus abgeschiedene freie Betaïn, weifse Nädelchen (aus verd. A.), schm. bei 176° und ist unl. in W. Chlorhydrat, F. 166°; Platindoppelsalz, F. 191°; Jodhydrat, F. 157°. Nitrat, $(C_6H_5)_3As(NO_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, aus einer h. Lsg. des Chlorids oder Bromids u. $AgNO_3$ entstehend; farblose Nädelchen, F. 184°.

Nitro- u. Amidoverbb. des Triphenylarsins u. Triphenylarsinoxyds. Das *Trinitrotriphenylarsinoxyd* stellt man am besten durch Eintragen von Triphenylarsin in ein noch warmes Gemisch von rauchender HNO_3 und konz. H_2SO_4 dar; schwach gelb gefärbte Krystalle, F. 254°. Durch Behandeln mit phosphoriger S. in alkoh. Lsg. erhält man daraus *Trinitrotriphenylarsin*, $(C_6H_4\cdot NO_2)_3As$, gelbes Krystallpulver (aus A.), F. 250°, das sich von dem Oxyd durch gröfsere Löslichkeit in A. unterscheidet. — *Trinitrotriphenylarsindibromid*, $(C_6H_4\cdot NO_2)_3AsBr_2$. B. aus Trinitrotriphenylarsin u. Brom in alkoholfreiem Chlf.; F. 204°. — *Trichlortrinitrotriphenylarsinchlorid*, $(C_6H_3Cl\cdot NO_2)_3AsCl_2$. B. beim Einleiten von Chlor bis zur Sättigung in eine Lsg. von Trinitrotriphenylarsin in alkoholfreiem Chlf.; fast farbl. Krystalle, F. 228°. Geht beim Behandeln mit konz. KOH in *Trichlortrinitrotriphenylarsinoxyd*, $(C_6H_3Cl\cdot NO_2)_3AsO$, weifse, krystallinische M., F. 257°, über; durch Einw. von phosphoriger S. erhält man aus diesem *Trichlortrinitrotriphenylarsin*, $(C_6H_3Cl\cdot NO_2)_3As$, weifses Pulver (aus A.), F. 252°, das in alkoholfreiem Chloroform Brom addiert und *Trichlortrinitrotriphenylarsindibromid*, $(C_6H_3Cl\cdot NO_2)_3AsBr_2$, gelbes, krystallinisches Pulver, F. 209°, giebt. — Die Reduktion des Trinitrotriphenylarsinoxyds in Eg. mittels Zinn u. HCl führt zum *Triamidotriphenylarsin*, $(C_6H_4\cdot NH_2)_3As$, das, frisch gefällt, weifs ist, sich aber bald verfärbt und nicht analysenrein zu erhalten ist; beständig sind dagegen das saure Sulfat, $2(C_6H_4\cdot NH_2)_3As,3H_2SO_4$, das Triacetylderivat, weifse Nadeln (aus h. A.), F. 233°, und das Tribenzoylderivat, krystallinisches, bei 271° schmelzendes Pulver. Die Darst. eines Phenols aus der Amidoverb. durch Diazotieren gelang nicht.

H_2SO_4 wirkt auf Triphenylarsin bei Wasserbadwärme zunächst oxydierend unter B. von *Triphenylarsinhydroxyd*, bei weiterem Erhitzen bis zum Sieden der H_2SO_4 entsteht die *Sulfonsäure des Triphenylarsinoxyds*, $(C_6H_4\cdot SO_3H)_3AsO$, die nur in Form ihres in W. ll. Bariumsalzes erhalten wurde.

2. Phenyltolylarsine. Das *Diphenyltolylarsin* und das *Phenyldi-p-tolylarsin* werden leicht und in guter Ausbeute durch Einw. von Na auf Phenylchlorarsin und p-Bromtoluol, bezw. auf p-Tolylchlorarsin und Brombenzol erhalten; das erste bildet durchsichtige, kleine Krystalle (aus A.) vom F. 50° [Quecksilberdoppelverb., $(C_6H_5)_2\cdot C_7H_7As,HgCl_2$, F. 147°; Platindoppelsalz, F. 233°], das andere gut ausgebildete, farblose Rhomboëder (aus h. A.), F. 101°. (Quecksilberdoppelverb., F. 210°; Platindoppelsalz, F. 256°.)

Diphenyltolylarsinhydroxyd, $(C_6H_5)_2C_7H_7As(OH)_2$. B. aus dem Dibromid des Diphenyltolylarsins u. KOH beim Sieden; Krystalle (aus Bzl. + Ä.), F. 68°. Giebt beim Erhitzen mit viel verd. HNO_3 das basische Nitrat $(C_6H_5)_2C_7H_7As(OH)NO_3$,

feine, weiße Nadeln (aus A. + Ä.), F. 125°. Beim Einleiten von H_2S in die alkoh. Lsg. des Hydroxyds entsteht das *Diphenyltolylarsinsulfid*, $(C_6H_5)_2C_7H_7AsS$, weiße, körnig-krystallinische Masse (aus A.), F. 135°. — *Diphenyltolylmethylarsoniumjodid*, $(C_6H_5)_2C_7H_7As\cdot CH_3J$; zu Drusen vereinigte Nadeln (aus h. W.), F. 152°. Das entsprechende Chlorid ist ölig; Platindoppelsalz, F. 209°. Das *Diphenyltolyläthylarsoniumjodid* ist gleichfalls ölig; Platindoppelsalz, F. 220°. Durch Oxydation des Diphenyltolylarsins mittels $KMnO_4$ oder vielleicht besser mittels HNO_3, D. 1,2, gelangt man zur *Triphenylarsinoxydcarbonsäure (Diphenylbenzarsinsäure)*, $(C_6H_5)_2AsO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, krystallinische Krusten (aus A.), F. 253—254°, unl. in W. und Ä., ll. in A., Alkalien und überschüssigen Mineralsäuren. Beim Einleiten von HCl in ihre alkoh. Lösung erhält man das *Diphenylbenzarsinsäureäthylesterchlorid*, $(C_6H_5)_2AsCl_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2C_2H_5$, weiße Krystalle, F. 133°, beim Einleiten von H_2S dagegen *Diphenylsulfobenzarsinsäure*, $(C_6H_5)_2AsS\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, weiße Krystalle, F. 178°.

Phenylditolylarsindichlorid, $C_6H_5(C_7H_7)_2AsCl_2$. B. beim Einleiten von Chlor in eine Lsg. des Arsins in Chlf.; durchsichtige, allmählich erhärtende M., die von 186° an sintert und bei 194° geschmolzen ist. Platindoppelsalz, F. 201°. An der Luft geht das Dichlorid in das *Oxychlorid*, $C_6H_5(C_7H_7)_2AsCl(OH)$, weißes Pulver, F. 142 bis 143°, über. Das aus den Halogenverbb. durch Alkali erhältliche *Phenylditolylarsinoxyd*, $C_6H_5(C_7H_7)_2AsO$, weißes Pulver, F. etwa 81°, giebt beim Kochen mit viel verd. HNO_3 gleichfalls ein basisches Nitrat, $C_6H_5(C_7H_7)_2As(OH)NO_3$, Nadeln, F. 94°. — *Phenylditolylarsinsulfid*, $C_6H_5(C_7H_7)_2AsS$. B. beim Einleiten von H_2S in die alkoh. Lsg. des Oxyds; F. 144°. — *Phenylditolylmethylarsoniumjodid*, $C_6H_5(C_7H_7)_2As\cdot CH_3J$; weiße Nadeln (aus W.), F. 84°; Platindoppelsalz, F. 222°. — *Phenylditolyläthylarsoniumjodid*, gelbliche Krystalle (aus W.), F. 125°. — *Triphenylarsinoxyddicarbonsäure (Phenyldibenzarsinsäure)*, $C_6H_5AsO(C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. B. durch Oxydation des Phenylditolylarsins mittels $KMnO_4$ in alkal. Lsg. bei 50—60°; weißes, krystallinisches Pulver (aus h. Eg.), schm. noch nicht bei 300°, unl. in W., Ä. u. Chlf., ll. in h. A. u. Eg. Silbersalz, weißes, krystallinisches Pulver; Kupfersalz (+1 H_2O), blaues Pulver; saures Bariumsalz, weiße, in W. ll. Krystalle. — *Phenyldibenzarsinsäurediäthylesterchlorid*, $C_6H_5\cdot AsCl_2(C_6H_4\cdot CO_2C_2H_5)_2$. B. analog derjenigen der Diphenylbenzarsinsäureverb.; warzenförmig gruppierte Nadeln (aus A.), F. 176°. — Gleichfalls durch Oxydation des Phenylditolylarsins mittels $KMnO_4$ bei 50—60° entsteht die *Tolyldiphenylarsinoxydiarbonsäure (Phenyltolylbenzarsinsäure)*, $C_6H_5(C_7H_7)AsO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, die der Dicarbonsäure äußerlich sehr ähnlich ist, sich aber leichter in A. löst als diese und gleichfalls unter 300° nicht schmilzt; Silbersalz, feine, leicht bräunlich werdende Nadeln. Auch sie liefert ein *Phenyltolylbenzarsinsäureesterchlorid*, $C_6H_5\cdot(C_7H_7)AsCl_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2C_2H_5$, F. 94°.

3. Tritolylarsine. *p-Tritolylarsin*, $(CH_3\cdot C_6H_4)_3As$. Ist am leichtesten durch Einw. von Na auf eine äth. Lsg. gleicher Moleküle Arsentrichlorid u. p-Bromtoluol zu erhalten; weiße, rhombische Krystalle, F. 146°, sll. in Chlf. und CS_2, zll. in Ä. und Eg. Quecksilberchloriddoppelverb., $(C_7H_7)_3As,HgCl_2$, F. 246°. — *p-Tritolylarsindichlorid*, $(C_7H_7)_3AsCl_2$; weißes, krystallinisches Pulver, F. 228—230°. Geht durch Lösen in sd. W. in *Tritolylarsinoxychlorid*, federförmige Krystalle (aus Chlf. + Ä.), F. 185°, über. — *p-Tritolylarsindibromid*, weiße, derbe Krystalle, F. 245°. — *p-Tritolylarsindijodid*, rotgelbe Nadeln, F. 172°; *p-Tritolylarsintetrajodid*, stahlgraue Nadeln, F. 153°. — *p-Tritolylarsinhydroxyd*, $(C_7H_7)_3As(OH)_2$, breite Nadeln (aus verd. A.), F. 96°. — *p-Tritolylarsinsulfid*, $(C_7H_7)_3AsS$. B. durch Einleiten von H_2S in eine wss. Lsg. des Oxychlorids; glänzende Blättchen (aus verd. A.), F. 170—171°. — *Tritolylmethylarsoniumjodid*, F. 179°; das entsprechende Chlorid schm. bei 87°, das durch Einw. von Chlor auf das Jodid in Eg. entstehende Jodidchlorid, rotgelbe Krystalle (aus A.), bei 146°. — *Jodmethyl-p-tritolylarsoniumjodid*, $(C_7H_7)_3As\cdot CH_2J_2$. B. durch Vereinigung des Tritolylarsins mit Methylenjodid; wasserhelle Krystalle

(aus A.), F. 215°. — *Tritolyläthylarsoniumjodid*, farblose Nädelchen (aus W.), F. 158° (Braunfärbung). — *Tritolylallylarsoniumbromid*. B. aus Tritolylarsin u. Allylbromid bei Wasserbadwärme; weifse Prismen (aus h. W.), F. 82°. Nimmt in wss. Lsg. Brom auf unter B. des *Tritolyldibromallylarsoniumbromids*, $(C_7H_7)_3AsBr\cdot C_3H_5Br_2$, glänzende Krystalle, F. 112°, das beim Erhitzen auf 120—130° HBr verliert, aber, ebenso wie beim Behandeln mit alkoh. KOH, dabei keine krystallisierten Produkte liefert. — *Tritolylallylarsoniumchlorid*, ölig; Platindoppelsalz, F. 225°. — *Tritolylallylarsoniumjodid*, farblose Prismen (aus verd. A.), F. 141°.

Salzsaures p-Tritolylarsenbetaïn, $(C_7H_7)_3AsCl\cdot CH_2CO_2H$. B. aus p-Tritolylarsin und Monochloressigsäure bei Wasserbadwärme; weifse Krystallmasse (aus A. + Ä.), F. 146°; Platindoppelsalz, F. 206°. — Das *salzsaure Tritolylmethylarsenketobetaïn*, $(C_7H_7)_3AsCl\cdot CH_2COCH_3$, entsteht beim Erhitzen molekularer Mengen von Tritolylarsin u. Monochloraceton auf 85°; F. 170°. Platindoppelsalz, F. 210°. Das freie *Betaïn*, glänzende Nadeln (aus verdünntem A.), schmilzt bei 113°, das bromwasserstoffsaure Salz bei 159°, das jodwasserstoffsaure bei 144°. — *Salzsaures Tritolylphenylarsenketobetaïn*, $(C_7H_7)_3AsCl\cdot CH_2\cdot COC_6H_5$. Weifse Nadeln (aus Alkohol + Äther), F. 159°; Platindoppelsalz, F. 205°. Das freie *Betaïn*, zu Büscheln vereinte Nadeln (aus verdünntem A.), schmilzt bei 160°, das bromwasserstoffsaure Salz bei 182°, das jodwasserstoffsaure bei 148°.

Trinitrotritolylarsinoxyd, $(C_7H_6\cdot NO_2)_3AsO$. B. durch Einw. eines Gemisches von rauchender HNO_3 und konz. H_2SO_4 auf Tritolylarsin; gelbe oder fast farblose, stark lichtbrechende, anscheinend monokline Krystalle (aus A.), F. 212°. Verwendet man dagegen ein Gemisch von rauchender HNO_3 u. rauchender H_2SO_4, so findet keine weitere Nitrierung statt, sondern es entsteht das *Trinitrotritolylarsindinitrat*, $(C_7H_6\cdot NO_2)_3As(NO_3)_2$, weifse Krystalle (aus Eg.), F. 265°. — *Trinitrotritolylarsin*, $(C_7H_6\cdot NO_2)_3As$. B. aus Trinitrotritolylarsinoxyd in alkoh. Lsg. u. phosphoriger S.; weifse Nadeln (aus A.), F. 201°. Liefert mit Chlor in Chlf. *Trichlortrinitrotritolylarsinchlorid*, $(C_7H_5Cl\cdot NO_2)_3AsCl_2$, F. 170°. — *Triamidotritolylarsin*, $(C_7H_6\cdot NH_2)_3As$. B. durch Reduktion der in Eg. gel. Trinitroverb. durch Zinn u. HCl; weifse Prismen (aus h. A.), F. 198°. Chlorhydrat, $(C_7H_6\cdot NH_2)_3As,3HCl$, weifse Nädelchen; saures Sulfat, $2(C_7H_6\cdot NH_2)_3As,3H_2SO_4$, krystallinischer, in W. fast unl. Nd. Triacetylverb., F. 228°. Leitet man in die alkoh. Lsg. des Amids zuerst NH_3, dann H_2S bis zur Sättigung, und erhitzt dann, so erhält man das *Triamidotritolylarsinsulfid*, $(C_7H_6\cdot NH_2)_3AsS$, das in den meisten organischen Lösungsmitteln unl., jedoch in verd. SS. l. ist; erhitzt man das Amidoarsin mit überschüssigem Jodmethyl, so entsteht das *Hexamethyltriamidotritolylarsoniumjodid*, $[C_7H_6\cdot N(CH_3)_2]_3As\cdot CH_3J$, weifses Pulver, F. 135°. Beim Erhitzen eines Mol. Triamidotritolylarsin mit 3 Mol. Benzylchlorid scheint salzsaures Tribenzyltriamidotritolylarsin zu entstehen.

m-Tritolylarsin. B. aus $AsCl_3$, m-Bromtoluol und Na in äth. Lsg.; weifse prismatische oder tafelförmige, rhombische Krystalle (aus h. A. oder Ä.), F. 96°, D^{18}. 1,31; ll. in Ä., A., Bzl. u. Eg., wl. in Lg. Verbindet sich im Gegensatze zu den anderen Arsinen schon in der Kälte mit Jodmethyl und giebt auch mit Jodäthyl, n-Propyl- und Isopropyljodid, sowie Benzylchlorid (bei 30—40°) Arsoniumverbb. Quecksilberdoppelverb. $(C_7H_7)_3As,HgCl_2$, F. 174°. — *m-Tritolyloxychlorid*, F. 205°. — *m-Tritolyloxybromid*. B. aus dem Arsin und zwei Atomen Brom in Chlf.; rhombische Krystalle, F. 190°. — *m-Tritolylarsinoxyd*, $(C_7H_7)_3AsO$. B. durch Erwärmen des m-Tritolylarsins mit überschüssigem Brom unter W. u. Kochen mit NaOH; weifse, krystallinische M., F. 170°. — *m-Tritolylarsinsulfid*, $(C_7H_7)_3AsS$. B. analog derjenigen der p-Verb.; silberglänzende Nadeln, F. 186°. — *m-Tritolylmethylarsoniumjodid*, $(C_7H_7)_3\cdot As\cdot CH_3J$, rhombische Prismen oder Tafeln (aus W.), F. 181°. Das entsprechende Arsoniumchlorid ist ölig, das Hydroxyd spaltet sich beim Erhitzen in Methylalkohol und Tritolylarsin. — *m-Tritolyläthylarsoniumjodid*, trikline Krystalle, F. 130°. —

m-Tritolyl-n-propylarsoniumjodid, Nadeln (aus verd. A.), F. 143°. — *m-Tritolylisopropylarsoniumjodid*, F. 162°; *m-Tritolylbenzylarsoniumchlorid*, F. 102°.

4. Trixylylarsine. *m-Trixylylarsin*, $[(CH_3)_2C_6H_3]_3As$, (CH_3 : CH_3 : As = 1 : 3 : 4). B. aus Arsentrichlorid, Brom-m-xylol und Na in äth. Lsg.; durchsichtige Prismen (aus A. + PAe.), F. 166°; Quecksilberdoppelverb. F. 257°. — *m-Trixylylarsinoxyd*, $(C_8H_9)_3AsO$. B. aus dem Bromid durch Alkali; giebt beim Verdunsten der Lsg. in wss. A. farblose Krystalle des *Hydroxyds*, $(C_8H_9)_3As(OH)_2$. — *m-Trixylylarsinsulfid*, $(C_8H_9)_3AsS$. B. aus den Komponenten; seideglänzende Prismen, F. 145°. — *m-Trixylylmethylarsoniumjodid*, $(C_8H_9)_3As \cdot CH_3J$, glänzende Krystalle, F. 179°. Das entsprechende Chlorid ist eine nicht krystallinische M.; Platindoppelsalz, F. 245°.

p-Trixylylarsin. B. entsprechend der m-Verb. unter Anwendung von Brom-p-xylol; weiſse Prismen, F. 157°; Quecksilberdoppelverb., $(C_8H_9)_3As, HgCl_2$, F. 236°. Von Halogenderivaten wurde das Chlorid in fester Form erhalten; das Oxyd ist nicht krystallisierbar, und ein Sulfid lieſs sich weder durch Erhitzen der Komponenten in CS_2-Lsg., noch durch Einleiten von H_2S in die alkoh. Lsg. des Oxyds darstellen. — *p-Trixylylmethylarsoniumjodid*, $(C_8H_9)_3As \cdot CH_3J$, weiſse, tafelförmige Kystalle, F. 175°; Platindoppelsalz, F. 250°. Das Hydroxyd zerfällt beim Erhitzen in Methylalkohol u. Trixylylarsin. — Mit Jodäthyl vereinigt sich p-Trixylylarsin nicht.

5. *m-Dixylylphenylarsin*, $C_6H_5[C_6H_3(CH_3)_2]_2As$. B. durch Wechselwirkung von Phenylchlorarsin, Brom-m-xylol und Natrium in äth. Lsg.; trikline Krystalle (aus Ä. + A.), F. 99°. Quecksilberdoppelverb., F. 224°; Platindoppelsalz, F. etwa 300° (Zers.). Das *Dichlorid* ist zerflieſslich und schm. bei 176°, das *Oxychlorid*, F. 186°, ist beständiger; *Perjodid*, $C_6H_5(C_8H_9)_2AsJ_4$, rotviolette Kryställchen, F. 127°. Aus diesen Halogenverbb. entsteht durch Alkalien zunächst ein *Hydroxyd*, F. 112°, das beim Erhitzen ein *Oxyd*, F. 120°, liefert; basisches Nitrat, $C_6H_5(C_8H_9)_2As(OH)NO_3$, durchsichtige Krystalle, F. 126°. — *m-Dixylylphenylmethylarsoniumjodid*, weiſse Krystalle, F. 184°; Arsoniumhydroxyd, F. 122°. — *m-Dixylylphenyläthylarsoniumjodid*, F. 157°. — *Trinitrophenyldixylylarsinoxyd*, $C_6H_4NO_2(C_8H_8NO_2)_2AsO$. B. durch Salpeterschwefelsäure; schwach gelbe Krystalle (aus A.), F. 245°.

Beim Erhitzen mit berechneten Mengen HNO_3 (D. 1,2) auf 110—170° entstehen aus dem Arsin zwei SS., die *Phenylditolylarsinoxyddicarbonsäure*, $C_6H_5AsO[C_6H_3 \cdot (CH_3)CO_2H]_2$, schwach gelb gefärbtes Pulver, F. etwa 196°, und die *Phenylarsinoxyddiphenyltetracarbonsäure*, $C_6H_5AsO[C_6H_3(CO_2H)_2]_2$, F. 213°, die in k. A. viel weniger l. ist, als die erste.

6. *p-Triäthylphenylarsin*, $(C_2H_5 \cdot C_6H_4)_3As$. B. aus Bromäthylbenzol und Arsentrichlorid in äth. Lsg. mittels Na; Krystalle (aus A.), F. 78°. Das *Dichlorid* schm. bei 246°, das *Dibromid* bei 212°, das *Hydroxyd* bei 180°, das *Sulfid* bei 123°. *Jodmethylat*, F. 126°.

7. *Tripseudocumylarsin*, $[(CH_3)_3C_6H_2]_3As$, (CH_3 : CH_3 : CH_3 : As = 1 : 2 : 4 : 5). B. aus Brompseudocumol und Arsentrichlorid in äth. Lsg. mittels Na; schneeweiſse Nadeln (aus Bzl.), F. 223°. *Dibromid*, $(C_9H_{11})_3AsBr_2$, F. 224—225°; *Oxybromid*, $(C_9H_{11})_3AsBr(OH)$, F. 108°; *Hydroxyd*, $(C_9H_{11})_3As(OH)_2$ + $4H_2O$ (aus wss. A.), Nadeln; *Oxyd*, F. 227—228°.

8. *Dipseudocumylphenylarsin*, $C_6H_5[C_6H_2(CH_3)_3]_2As$. B. aus Monobrompseudocumol und Phenylchlorarsin in äth. Lsg. mittels Na; F. 138,5°. Platindoppelsalz, F. 287°; Golddoppelsalz, F. 177°; Quecksilberdoppelsalz, F. 233°. — *Dichlorid*, Krystallpulver (aus CCl_4), F. 217°; *Oxychlorid*, durchsichtige Krystalle, F. 173—175°. *Dibromid*, zerflieſslich; *Oxybromid*, F. 177°; *Dijodid*, F. 163,5°. — *Hydroxyd*, $C_6H_5(C_9H_{11})_2As(OH)_2$. B. aus den Halogenverbb. und KOH in alkoh. Lsg.; farblose Prismen (aus A. + Ä.), F. 113—114°. Verliert bei 100° W. und liefert dabei das *Oxyd* $C_6H_5(C_9H_{11})_2AsO$, F. 162,5°. — *Sulfid*, $C_6H_5(C_9H_{11})_2AsS$. B. aus dem Arsin und gelbem Schwefelammon bei 110°; durchsichtige Kryställchen (aus Ä. + A.), F.

135°. — *Dipseudocumylphenylmethylarsoniumjodid*, F. 179°, *-chlorid*, F. 192°, *-hydroxyd*, F. 151°; letzteres zerfällt bei längerem Erhitzen auf 130° in Methylalkohol u. das Arsin. — *Dipseudocumylphenyläthylarsoniumjodid*, farblose Krystalle, F. 189°. — *Trinitrodipseudocumylphenylarsinoxyd*, $C_6H_4 \cdot NO_2(C_9H_{10} \cdot NO_2)_2AsO$, hellgelbe, krystallinische Krusten, F. 163°.

Durch Oxydation des Arsins mittels HNO_3 (D. 1,2) im Einschmelzrohre entstehen folgende SS.: *Phenyldixylylarsinoxyddicarbonsäure*, $C_6H_5 \cdot AsO[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2H]_2$, schwach gelb gefärbtes Pulver (aus h. A. + W.), F. 199°; *Phenylditolylarsinoxydtetracarbonsäure*, $C_6H_5AsO[C_6H_2 \cdot CH_3(CO_2H)_2]_2$, F. 213°, und schliefslich *Phenylarsinoxyddiphenylhexacarbonsäure*, $C_6H_5 \cdot AsO[C_6H_2(CO_2H)_3]_2$, resp. deren Anhydrid, $\{C_6H_5 \cdot AsO[C_6H_2(CO_2H)_2CO]_2\}_2O$, F. 275°; *Äthylester*, seideglänzende Nadeln (aus h. A.), F. 193°.

9. *p-Tricumylarsin*, $(C_3H_7 \cdot C_6H_4)_3As$. B. aus p-Bromcumol und $AsCl_3$ in äth. Lsg. mittels Na-Metall; farblose Prismen (aus Ä. + A.), F. 139—140°; Quecksilberdoppelverb., F. 243°. — *Tricumylarsindichlorid*, weiße Nadeln (aus A.), F. 276°. — *Tricumylarsindibromid*, nadelförmige Krystalle, F. 142°. — *Tricumylarsinoxyd*, weiße Nadeln (aus h. A.), F. 129°; giebt mit viel verd. HNO_3 ein bei 147° schm. *Hydroxydnitrat*, $(C_3H_7 \cdot C_6H_4)_3As(OH)NO_3$. — *Trinitrocumylarsinoxyd*, $(C_3H_7 \cdot C_6H_3NO_2)_3 \cdot AsO$, gelblichweiße Nadeln (aus h. A.), F. 245° (Zers.). — *Tricumylarsinsulfid*. B. beim Einleiten von H_2S in die alkoh. Lsg. des Oxyds; weiße Krystalle (aus h. A.), F. 149,5°. — *Tricumylmethylarsoniumjodid*, F. 103°, *-äthylarsoniumjodid*, F. 138°.

10. *Trimesitylarsin*, $[(CH_3)_3C_6H_2]_3As$. B. aus Monobrommesitylen und Arsentrichlorid in äth. Lsg. bei Ggw. von Na; prismatische Nadeln (aus h. A.), F. 170°. — *Trimesitylarsinoxychlorid*, $(C_9H_{11})_3As(OH)Cl$. Man verdunstet eine mit Chlor gesättigte Lsg. des Arsins u. krystallisiert den Rückstand aus A. um; weiße Prismen, F. 100°. — *Trimesitylarsindibromid*, $(C_9H_{11})_3AsBr_2$, rhombische Krystalle (aus A.), F. 237°. — *Trimesitylarsinoxyd*, $(C_9H_{11})_3AsO$, farblose Krystalle (aus A.), F. 203 bis 204°. — *Trimesitylmethylarsoniumjodid*, weiße Prismen (aus h. W.), F. 186°. Das entsprechende *Chlorid* schm. bei 192°.

11. *Tertiärbutyltriphenylarsin*, $[(CH_3)_3C \cdot C_6H_4]_3As$. B. aus $AsCl_3$ u. Monobromtertiärbutylbenzol in Benzollsg.; weiße Krystalle (aus Bzl. + A.), F. 235°. Seine Halogenderivate sind ziemlich beständig und schm. sehr hoch. Vereinigt sich noch leicht mit CH_3J zum *Methylarsoniumjodid*, das sich bei 125° zers.; das bei 136° schm. Arsoniumhydroxyd enthält 4 Mol. H_2O.

12. Trinaphtylarsine. $(C_{10}H_7)_3As$. α- und β-Bromnaphtalin reagieren mit $AsCl_3$ in äth. Lsg. bei Ggw. von Na viel schwieriger, als alle Monobromderivate des Benzols. *α-Trinaphtylarsin*, weiße Prismen (aus Bzl. + A.) oder rhombische Täfelchen (aus Bzl.), F. 252°; giebt keine $HgCl_2$-Doppelverb — *α-Trinaphtylarsinbromid*, $(C_{10}H_7)_3AsBr_4$. B. aus Trinaphtylarsin und überschüssigem Brom in Chlf.; F. 180°. Enthält wahrscheinlich zwei Atome Brom an Arsen, zwei an einen Naphtylrest gebunden. Das entsprechende *Chlorid*, $(C_{10}H_7)_3AsCl_4$, schm. bei 144°. — *α-Trinaphtylarsinoxybromid*, $(C_{10}H_7)_3As(OH)Br$, F. 155°; giebt beim Kochen mit W. das Oxyd. — *α-Trinaphtylarsinhydroxyd*, $(C_{10}H_7)_3As(OH)_2$. B. aus dem Bromid oder Oxybromid durch alkoh. KOH; farblose Nadeln, aus h. A. mit 2 Mol. H_2O krystallisierend, schm. erst über 300°. Liefert beim Erhitzen auf 110° das *Oxyd* $(C_{10}H_7)_3AsO$.

Arsoniumjodide waren aus dem Arsin nicht zu erhalten.

β-Trinaphtylarsin. B. unter Verwendung von β-Bromnaphtalin; ist am besten durch die $HgCl_2$-Doppelverb. zu reinigen. Farblose Krystalle (aus Eg.), F. 165°; Quecksilberchloriddoppelverb., Blättchen, F. 247°. Das *β-Trinaphtylarsindibromid* ist harzig, das daraus darstellbare *β-Trinaphtylarsinoxyd*, Nädelchen (aus Bzl. + A.) ist wasserfrei. — *β-Trinaphtylarsinsulfid*. B. beim Einleiten von H_2S in die stark verd. alkoh. Lsg. des Bromids; Täfelchen, F. 162°. Verliert beim Behandeln mit

Quecksilber allen Schwefel unter Rückbildung des Arsins. (LIEBIG's Ann. **321.** 141—248. 1/5. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

J. Boes, *Über die Phenolfärbung.* J. BRUNNER hat (C. **1902.** I. 1217) eine isomere Salicylsäure dargestellt und nimmt an, daß diese isomere S. mit Kalkhydrat ein Isophenol liefert. Es ist höchst wahrscheinlich, daß ein Isophenol die Ursache der Rotfärbung der Carbolsäure ist, und daß dem Teerphenol geringe Mengen dieser isomeren rotwerdenden Phenolform anhaften. Da sich auch reines synthetisches Phenol rötet, so geht vermutlich, wie die Salicylsäure leicht in Isosalicylsäure überführbar ist, auch das Phenol, vielleicht schon durch Licht, Spuren von S. oder Alkali in das Isophenol über. Cumaronon ist nicht die Ursache der Phenolrötung. (Apoth.-Ztg. **17.** 341. 17/5.) WOY.

Eug. Bamberger u. Ed. Demuth, *Über das Oxim des Orthoazidobenzaldehyds.* Erhält man die Natronlösung des *o-Azidobenzaldoxims*, $N_3\cdot C_6H_4\cdot CH:NOH$, einige Zeit im Sieden, so bilden sich unter Entwickelung von Stickstoff: 1. *N-Oxyindazol*, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH\\|\\N\end{smallmatrix}\rangle N\cdot OH$, 2. *ein amorphes Polymeres (?) desselben*, 3. *o-Azidobenzamid*, $N_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$, 4. *o-Aminobenzaldoxim*, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:NOH$, 5. *o-Azidobenzoësäure*, $N_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, 6. *Anthranilsäure*, 7. Spuren anderer Verbb.

Das *N-Oxyindazol*, $C_7H_6ON_2$, krystallisiert aus W. in weißen Nadeln vom F. 139—139,5°; wl. in k. W. und PAe.; ll. in A. und sd. Bzl. Durch Zinn und Salzsäure wird es zu Indazol reduziert. Von alkalischen Flüssigkeiten wird es leicht aufgenommen. Es bildet eine violettbraune Ferriverb., welche in Ä. l. ist; beim Versetzen der wss. Lsg. des Oxyindazols mit $AgNO_3$ entsteht ein saures Ag-Salz, $Ag\cdot C_7H_5\cdot ON_2 + C_7H_6ON_2$ (F. 202,5—203,5°). Durch salpetrige S. wird das Oxyindazol in eine *Nitrosoverbindung*, $C_7H_5O_2N_3$, übergeführt; dieselbe krystallisiert in rubinroten Nadeln, die bei ca. 156° sintern und bei 167° verpuffen; ll. in A., Aceton, sd. W.; swl. in Bzl., PAe.; in Alkalien ll. Die Nitrosoverb. zeigt die LIEBERMANN'sche Rk. und enthält die Nitrosogruppe wahrscheinlich im Benzolkern. — *o-Azidobenzamid*, $C_7H_6ON_4$, bildet farblose Nadeln; F. 135,5—136°; ll. in Chlf., Aceton, A., Eg., sd. W.; wl. in Ä., Lg. Die Verb. wurde auch aus o-Azidobenzoësäure durch successive Einw. von PCl_5 und NH_3 dargestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35.** 1885 bis 1896. 24/5. [7/5.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

A. Piutti u. E. Comanducci, *Über die Säuren von Bignonia Catalpa.* Nach den Angaben von SALVATORE SARDO (Gaz. chim. ital. **14.** 134), die in die Litteratur (vergl. z. B. BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage. **2.** 2019) übergegangen sind, ist in den Schoten von Bignonia Catalpa eine S., von ihm *Catalpsäure* genannt, der Zus. $C_{14}H_{14}O_6$ enthalten. Diese S. ist aber nach den Unterss. der Vff. nichts anderes als *p-Oxybenzoësäure*, $C_7H_6O_3$, identifiziert durch ihr physikalisches, krystallographisches (E. SCACCHI) und chemisches Verhalten. Außer dieser S. ergaben die unreifen Schoten von Bignonia Catalpa bei ihrer Extraktion mit verd. H_2SO_4 und dann mit Ä. noch eine *Verbindung* von p-Oxybenzoësäure und Protokatechusäure ($C_7H_6O_3\cdot C_7H_6O_4 + 2H_2O$), F. 188—190°, wie sie auch von HLASIWETZ u. BARTH (LIEBIG's Ann. **134.** 278) beim Schmelzen von Benzoëharz etc. mit KOH erhalten worden. Die wahre Natur dieser Verb. ließ sich noch nicht ermitteln, zumal auch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen, anscheinend wegen Dissociation der Verb. in essigsaurer Lsg., kein eindeutiges Ergebnis lieferten. Die Unterss. sollen fortgesetzt werden, um auch festzustellen, in welcher Form diese Oxysäuren, ob sie, wie anzunehmen, als Glucoside in den Früchten sich finden. (Boll. Chim. Farm. **41.** 329—35. Mai. [Februar.] Neapel. Chem.-pharm. Univ.-Inst.) ROTH.

St. von Kostanecki u. **J. Tambor**, *Zur Kenntnis des Catechins*. Die analytische Behandlung des *Catechins* u. seiner Derivate bietet, infolge der schon von LIEBERMANN u. TAUCHERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 694) hervorgehobenen Umstände, besondere Schwierigkeiten dar. Die Vff. erhielten mit einem von MERCK bezogenen, mehrmals aus W. umkrystallisierten Präparat auf die Formel $C_{15}H_{14}O_6 + 4H_2O$ gut stimmende Zahlen. Diese Formel nähert sich der allerersten Catechinformel $C_{15}H_{12}O_6$ von SVANBERG (LIEBIG's Ann. **24**. 215) u. ließ sich in den folgenden Abkömmlingen bestätigen. — Durch Kochen des Catechins mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat wurde eine Pentaacetylverb., $C_{15}H_9O(O\cdot COCH_3)_5$, erhalten; derbe Säulen aus A., welche den gleichen F. besaßen, wie die von LIEBERMANN u. TAUCHERT als Diacetylverb. $C_{21}H_{18}O_7(O\cdot COCH_3)_2$ aufgefaßte Substanz. — Löst man 30 g Catechin in 150 ccm A. u. fügt zweimal je 38 g Dimethylsulfat u. 17 g Kalihydrat, gel. in 15 ccm W., hinzu, so erfolgt eine heftige Rk.; nach einiger Zeit scheidet W. aus der Fl. den *Catechintetramethyläther*, $C_{15}H_9O(OH)(OCH_3)_4$, ab. Nadeln aus A., F. 142—143°; die gelbliche Lsg. in reiner konz. Schwefelsäure fluoresziert grünlich u. färbt sich nach kurzem Stehen grün; mit roher englischer Schwefelsäure entsteht, infolge der Gegenwart von salpetriger S., eine intensive, rotviolette Färbung; Catechin giebt mit der gleichen S. eine rote Lsg. — Acetylverb., $C_{15}H_9O(O\cdot COCH_3)(OCH_3)_4$. Nadeln aus verd. A.; F. 92—93°. — Der Tetramethyläther u. sein Acetylderivat liefern bei der Oxydation mit Chromsäure unter den von v. KOSTANECKI u. LAMPE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1667; C. **1902**. I. 1353) beim Brasilintrimethyläther innegehaltenen Bedingungen eine chinonartige, vorläufig als *Trimethylcatechon* bezeichnete Verb. $C_{18}H_{18}O_7$. Orange Nadeln aus Eg. oder viel A.; F. 210° unter Gasentw.; die violette Lsg. in reiner konz. Schwefelsäure färbt sich alsbald schmutzigrot. — Das Catechin ergiebt nach HLASIWETZ in der Kalischmelze Phloroglucin u. Protocatechusäure; es enthält vielleicht einen Cumaran- oder Chromankern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1867—69. 24/5. [7/5.]. Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

M. O. Forster, *Vergleichung des Bromnitrocamphans mit Bromnitrocampher*. Die nahe Beziehung zwischen 1,1-Bromnitrocamphan, $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH_2\\|\\CBrNO_2\end{smallmatrix}$, u. α-α-Bromnitrocampher, $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CBrNO_2\\|\\CO\end{smallmatrix}$, ließ erwarten, daß die Reihe von Rkk., durch welche ersteres in ein Hydroxylisomeres des Camphers umgewandelt wird, auch auf Bromnitrocampher angewandt werden könnte unter B. eines Hydroxylisomeren des Campherchinons. Es wurde daher Bromnitrocampher mit alkoh. $AgNO_3$ erhitzt, bis kein Silberbromid mehr gefällt wurde. Während Bromnitrocamphan durch diese Behandlung in Nitrocamphen, $C_{10}H_{15}\cdot NO_2$, übergeführt wird, geht die Rk. im vorliegenden Fall nur langsam vor sich. Die Lsg. wird gelb, und anstatt der erwarteten Nitroverb., $C_{10}H_{13}O\cdot NO_2$, wurde nur Campherchinon in einer Ausbeute von ca. 25% erhalten.

Phenylhydrazin wirkt auf Bromnitrocamphan und Bromnitrocampher, sofern die Rk. nicht reguliert wird, sehr heftig ein unter B. unbestimmter Prodd. Bei sorgfältiger Regulierung wird Bromnitrocamphan zu Nitrocamphan reduziert, welch' letzteres auf diesem Wege reiner erhalten wird, als es bisher möglich war. Das so dargestellte *Nitrocamphan* hat F. 157°, $[\alpha]_D = +27,0°$ in Bzl. und $= +7,4°$ in absol. A. — Bromnitrocampher andererseits liefert mit Phenylhydrazin *Nitrocampher*, welcher nur einmal aus PAe. krystallisiert zu werden braucht, um farblos erhalten zu werden. F. 103°, $[\alpha]_D = -123,8°$ in Bzl.; Ausbeute bis 84% der Theorie.

Brom wirkt auf Bromnitrocampher unter Bedingungen, die beim Bromnitrocamphan zur B. eines Tribromderivates führen, nicht ein, ebensowenig HNO_3, welche

Bromnitrocamphan in ein neues *Lakton* verwandelt. Aus letzterem wird durch Alkalien HBr eliminiert unter B. von Salzen einer ungesättigten stickstoffhaltigen S. Die Unters. dieser letzteren Derivate wird fortgesetzt. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 116—17. 23/5. [15/5.].) FAHRENHORST.

M. O. Forster u. E. A. Jenkinson, *α,α-Benzoylnitrocampher und α,α-Benzoyljodcampher.* *α,α-Benzoylnitrocampher*, $C_8H_{14}<\overset{C(NO_2)CO \cdot C_6H_5}{\underset{CO}{|}}$, entsteht beim Erhitzen der Enolform des Benzoylcamphers (5 g) in Eg. (25 ccm) mit rauchender HNO_3 (1,5 ccm) und ebenso beim Einleiten von Stickstoffperoxyd in eine Lsg. von Benzoylcampher in trockenem Chlf. Rechteckige Platten, F. 225° unter Gasentw., $[\alpha]_D = +245,2°$ in 2%ig. Chlf.-Lsg.; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; 1 Tl. löst sich in 40 Tln. sd. A.; unl. in wss. Alkalien, indifferent gegen $FeCl_3$, giebt LIEBERMANN's Rk. nicht. Verss., die Verb. in *α,α*-Benzoylaminocampher und *α,α*-Benzoylhydroxylaminocampher zu verwandeln, waren erfolglos; jedoch wird sie durch alkoh. KOH leicht hydrolysiert unter B. von *α*-Nitrocampher und Benzoësäure. — *α,α-Nitrobenzoylnitrocampher*, $C_8H_{14}<\overset{C(NO_2)CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2}{\underset{CO}{|}}$, entsteht beim Auflösen von Benzoylnitrocampher in rauchender HNO_3 und ist leichter l. als letztere Verb. Hellgelbe Blättchen aus A., F. 176—177° unter Gasentw., $[\alpha]_D = +190,6°$ in 2%ig. Chlf.-Lsg. Wird durch alkoh. KOH hydrolysiert unter B. von Nitrocampher und m-Nitrobenzoësäure.

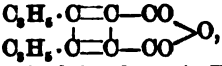
α,α-Benzoyljodcampher, $C_8H_{14}<\overset{CJ \cdot CO \cdot C_6H_5}{\underset{CO}{|}}$, entsteht beim Hinzufügen einer Lsg. von Jod in Jodkalium zu einer solchen der Enolform des Benzoylcamphers in wss. KOH. Durch die Methoden, welche zur B. von Benzoylbrom- und Benzoylchlorcampher führen, kann er nicht erhalten werden. Hellgelbe, am Licht rötlichbraun werdende Platten aus A., F. 136°, $[\alpha]_D = +47,7°$ in 2%ig. Chlf.-Lsg. Die Verb. wird durch HBr nicht in ein Isomeres verwandelt u. durch HJ nur reduziert. Lsgg. in organischen Fll. zers. sich schnell unter Freiwerden von Jod; $FeCl_3$ bringt bald eine hellgrüne Färbung hervor, welche bläulich und endlich purpurrot wird. Verss., die Substanz in Benzoylcyan- u. Benzoylhydroxycampher überzuführen, hatten keinen Erfolg. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 117—18. 23/5. [15/5.].) FAHRENHORST.

Adolf Baeyer u. V. Villiger, *Triphenylmethan und konzentrierte Schwefelsäure.* Die frühere (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1194; C. **1902**. I. 1004) Angabe der Vff., daſs *Triphenylmethan* sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löse, ist unrichtig; die beobachtete Färbung ist durch kleine Mengen *Anthracen* bedingt, welche sich stets in dem nach FRIEDEL-CRAFTS dargestellten Triphenylmethan finden und nur schwer zu entfernen sind. Der reine KW-stoff färbt sich nicht mit Schwefelsäure (vgl. das folgende Ref.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1754. 24/5. [1/5.]. München.) STELZNER.

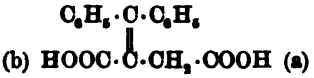
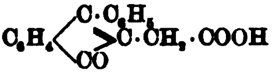
F. Ullmann, *Über Triphenylmethan.* BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1194; C. **1902**. I. 1004) beobachteten, daſs *Triphenylmethan*, $(C_6H_5)_3CH$, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe l. sei; sie schlossen hieraus, daſs dieser KW-stoff eine „halochrome" Substanz sei und basische Eigenschaften besitze. — Diese Beobachtung ist jedoch nicht zutreffend (vergl. das voranstehende Ref.); chemisch reines Triphenylmethan löst sich in reiner Schwefelsäure der D. 1,84 überhaupt nicht, wird aber von schwach rauchendem Oleum in eine in W. ll. Sulfosäure umgewandelt. — Bei längerer Einw. der konz. S. entsteht allerdings eine gelbe Lsg., welche man auch durch Erwärmen des KW-stoffes mit der S. auf 80° erzielen kann. Beim Ver-

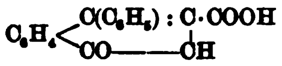
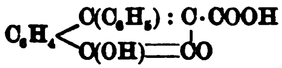
dünnen mit W. geben diese Lsgg. aber nur eine minimale Trübung, deren Natur nicht festgestellt wurde. — Bei Ggw. einer Spur *Triphenylcarbinol* oder *Triphenylchlormethan* l. sich der KW-stoff in der S. dagegen mit intensiv gelber Farbe. — Triphenylcarbinol läfst sich aus seiner Bzl.-Lsg. leicht durch Schwefelsäure ausschütteln — eine Rk., welche das Triphenylmethan nicht zeigt. — Der Vf. schliefst aus seinen Verss., dafs die Farbenerscheinungen, welche die Triphenylcarbinolsalze zeigen, sich am besten mit der von KEHRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3815; C. **1902**. I. 44) aufgestellten chinoiden Formel $(C_6H_5)_2C : C{<}{}^{CH=CH}_{CH=CH}{>}C{<}{}^{H}_{X}$ erklären lassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1811—13. 24/5. [26/4.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

C. Liebermann u. **F. Wölbling**, *Über einige Dioxyfluoresceïne und Dioxyeosine.* Um den Einfluſs von Substituenten auf die Färbung (LIEBERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1040; C. **1901**. I. 1165) bei den Derivaten des Dioxyfluoresceïns (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2300; C. **1901**. II. 480) verfolgen zu können, wurde das *Oxyhydrochinon* mit *Hemipinsäure-*, *Naphtalin-1,2-dicarbonsäure-*, *Chinolinsäure-* und *Diphenyltetrendicarbonsäureanhydrid* kondensiert; ferner hat OSOROVITZ, der hierüber noch berichten wird, das *Tetrachlor-* und *Dibromphtalsäureanhydrid* der gleichen Rk. unterworfen. Die erhaltenen, nicht halogenierten Dioxyfluoresceïne sind einander sehr ähnlich; sie lösen sich in A. mit bräunlichgelber Farbe und stark grünlicher Fluoreszenz, die durch alkoh. Ammoniak verstärkt, aber nicht wesentlich verändert wird; die Lsgg. in wss. Ammoniak sind rot, in wss. fixen Alkalien sehr intensiv kirschrot; die alkal. Lsgg. zeigen zwischen *D* u. *E* einen Absorptionsstreifen: Sämtliche Dioxyfluoresceïne erwiesen sich als ausgezeichnete Beizenfarbstoffe. Die erzielten Nüancen unterschieden sich weit weniger stark von einander, als erwartet wurde; im Vergleich zum Dioxyfluoresceïn färbt z. B. der Naphtalindicarbonsäureabkömmling Thonerde rotstichiger und Eisenchlorid blauer an. Bei den Farbstoffen aus Tetrachlor- und Dibromphtalsäureanhydrid sind die Unterschiede erheblicher; die Ausfärbungen des letzteren liegen in der Nüance ziemlich in der Mitte zwischen dem chlorierten und dem halogenfreien Dioxyfluoresceïn. — Die durch Bromieren der Dioxyfluoresceïne gewonnenen Dioxyeosine sind ebenfalls treffliche Beizenfarbstoffe; durch die Einführung der Halogene tritt hier eine starke Verschiebung der Nüance nach dem blaueren Ende der Farbenskala hin ein; ebenso färbt *Dibromgalleïn* ein beträchtlich blaueres Violett als *Galleïn* selbst. — *Dioxyfluoresceïn der Naphtalin-1,2-dicarbonsäure*, $C_{24}H_{14}O_7$. Wurde durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen von 2,5 g Naphtalindicarbonsäureanhydrid mit 3,5 g Oxyhydrochinon auf 205—210°, Auskochen der Schmelze mit kleinen Mengen W., dann mit Bzl., Lösen des Rückstandes in wenig A. und Fällen mit sd. W. dargestellt. Rotbraunes, krystallinisches Pulver; swl. in sd. W., ll. in Eg., A., in letzterem mit gelbgrüner Fluoreszenz; Lsg. in Ätzalkalien kirschrot, in Ammoniumcarbonat mit gelblichgrüner Fluoreszenz; die gelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure wird bei längerem Stehen oder kurzem Erwärmen blau, worauf W. einen blauen, in Alkali mit blauer Farbe l. Farbstoff, vielleicht ein Cöruleïn, abscheidet. — Durch Bromieren des Dioxyfluoresceïns in Eg. wird das *Dioxyeosin der Naphtalin-1,2-dicarbonsäure*, $C_{24}H_{12}O_7Br_2$, gewonnen. Farblose, anscheinend aceton- oder wasserhaltige Nadeln aus Aceton + W., die bei 85° schm.; beim Liegen an der Luft, sowie beim Erwärmen auf 60° werden die Nadeln tief orangegoldglänzend und schm. dann bei 220—230° unter Zers.; l. in A., Eg., sll. in Aceton, unl. in Lg.; Lösung in Kali blaustichig rot. — *Dimethoxydioxyfluoresceïn*, $C_{22}H_{16}O_9$, wurde durch etwa vierstündiges Erhitzen von 4 g Hemipinsäureanhydrid und 5,2 g Oxyhydrochinon auf 200° dargestellt. Hellrotes Pulver aus A. + W.; unl. in Bzl. — Das *Dioxyfluoresceïn der Chinolinsäure*, $C_{19}H_{11}O_7N$, liefs sich durch drei- bis vierstündiges Erhitzen von 3 g Chinolinsäureanhydrid mit 6 g Oxyhydro-

chinon auf 150° bereiten; krystallinische, metallglänzende M. aus sehr viel W. — Nebenprod. ist ein schwerer l. Körper, der von Alkali mit rotvioletter, statt mit der roten Farbe des Hauptfarbstoffes, aufgenommen wird. — Das Bromsubstitutionsprod. l. sich in Alkali mit blaustichig roter Farbe; es ist in Aceton l., in Eg. wl., in Lg. unl. — *Dioxyfluorescein der Diphenyltetrendicarbonsäure*, $C_{30}H_{18}O_7$. Je 3 g des nach LANSER und HALVORSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1407; C. **1902**. I. 1155) dargestellten Anhydrids, , und Oxyhydrochinon werden ca. 5 Stdn. auf 220—230° erhitzt, die Schmelze mit W., dann mit Bzl. ausgekocht, in Aceton gel. und mit W. gefällt. Ziegelrotes Pulver; l. in Eg., A., Aceton; unl. in W., Chlf., Bzl.; Lsg. in Alkali kirschrot; die alkoh. Lösung fluoresziert grüngelb. — Die beschriebenen Dioxyfluoresceïne und Dioxyeosine sind von A. MIETHE spektroskopisch untersucht worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1782—86. 24/5. [12/5.*] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

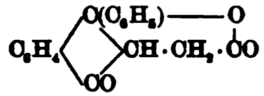
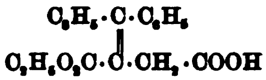
Hans Stobbe u. **Walther Vieweg**, *Über Indonessigsäuren. I. Die γ-Phenyl-α-indonessigsäure und das γ-Phenyl-α-hydrindonacetolakton.* Die aus Benzophenon u. Bernsteinsäureester leicht darstellbare *γ-Diphenylitakonsäure* (I.; STOBBE, LIEBIG's Ann. **308**. 67; C. **99**. II. 612) enthält einerseits das Kohlenstoffskelett der Zimmtsäure und andererseits das der Isophenylcrotonsäure. Bei der intramolekularen Wasserabspaltung gewinnt man, wie bekannt, aus ersteren SS. α-Indonderivate, aus letzteren dagegen α-Naphtol-, bezw. α-Ketodihydronaphtalinabkömmlinge. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure, P_2O_5 etc. war daher aus der γ-Diphenylitakonsäure entweder γ-Phenyl-α-indonessigsäure (II.) oder Phenylketodihydronaphtoësäure (III.), bezw. Phenyl-α-naphtol-β-carbonsäure (IV.), eventuell auch ein Gemisch dieser SS.,

I.  II. 

III.  IV. 

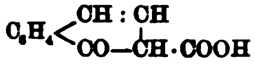
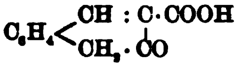
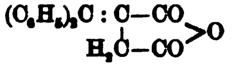
zu erwarten, je nachdem sich die Carboxylgruppe (a) oder (b) des Ausgangsmaterials an der Ringschliefsung beteiligte. — Der Versuch ergab, dafs beim Eintragen von γ-Diphenylitakonsäure in k. erhaltene, konz. Schwefelsäure *γ-Phenyl-α-indonessigsäure* (II.), neben dem isomeren β-Phenyl-α-hydrindonacetolakton (V.), entsteht, und zwar bildet sich um so mehr Lakton, je niedriger die Temperatur der S. ist. Die resultierende, dunkelgrüne, dicke Fl. wurde nach 4—5 Stunden in so viel Eiswasser gegossen, dafs eine ca. 10%ige Schwefelsäure entstand, und der ausfallende, gelbe, flockige Nd. in Ä. gel. Beim Schütteln mit Sodalsg. ging die γ-Phenyl-α-indonessigsäure mit gelber Farbe in letztere über, während das Lakton im Ä. gel. blieb — Die γ-Phenyl-α-indonessigsäure *(3-Phenyl-1-ketoinden-2-methylcarbonsäure)* krystallisiert aus Bzl. in kleinen, orangegelben Prismen, die pyroelektrisch und anscheinend monoklin sind; F. 167,5°; ll. in Ä., Chlf., A.; schwerer l. in k. Bzl., PAe., CS_2; fast unl. in W. — Ba-Salz, $(C_{17}H_{11}O_3)_2Ba + 3H_2O$. Orangerote, wahrscheinlich rhombische Nädelchen; das wasserfreie Salz ist braun. — Ca-Salz. Rotgelbe Nadeln aus A.; unl. in W. — Ag-Salz, $C_{17}H_{11}O_3\cdot Ag$. Lichtbeständig; gelb; in h. A. unter teilweiser Reduktion l. — Cu-Salz. Grünblaue Krystalle aus 50%ig. A.; unl. in W. — Co-Salz. Orangegelb; unl. in A. — Pb-Salz. Gelbe Flocken. — Hg-Salz. Dicke, kurze, orangegelbe Prismen. — Semicarbazon, $C_{18}H_{15}O_3N_3$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 218—220° unter Zers. — Überschichtet man konz. Schwefelsäure mit einer PAe.-Lsg. von γ-Diphenylitakonsäurediäthylester, giefst die grüne Fl. in viel W., äthert die wss. Lsg. aus und befreit die Extrakte mittels Soda von Indonessigsäure, so

finden sich im Ä. etwa 90% der Theorie an *γ-Phenyl-α-indonessigsäureäthylester*, $C_{19}H_{16}O_3$. Orangefarbene, trikline Pyramiden vom F. 81.5° aus PAe.; rhombische Täfelchen vom F. 77° aus A. oder Bzl.; durch Schmelzen geht die trikline in die rhombische Modifikation über. — Durch Behandeln von γ-Diphenylitakonsäuremonoäthylester (VI.) mit k. konz. Schwefelsäure bilden sich etwa 70% γ-Phenyl-α-indon-

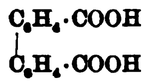
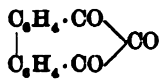
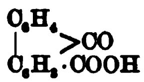
V.  VI. 

essigsäure und 20% Phenylindonessigsäure, neben einer schwefelhaltigen, roten S., die in Alkalien mit blauer Farbe l. ist.

Dafs die durch Darst. der Salze und des Semicarbazons als einbasische Ketonsäure erkannte S. $C_{17}H_{12}O_3$ die angenommene Formel II. besitzt, steht auch mit den folgenden Beobachtungen im Einklang: I. Die S., deren Salze und Ester sind gleich allen α-Indonderivaten, welche den Komplex C : C·C : O enthalten, gelb gefärbt; eine S. der Formel III. sollte dagegen farblos sein, da auch die α-Ketodihydro-β-naphtoësäure (VII.) ungefärbt ist, während die β-Ketodihydronaphtoësäure (VIII.) gelbe Färbung zeigt. — II. Die Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalsg. ergiebt *o-Benzoylbenzoësäure*, $C_6H_5·CO·C_6H_4·COOH$; Krystalle aus W.; F. 93,5°; wird bei 110° wasserfrei; schm. bei 127°. — III. Die Einw. von Brom lieferte zwei schön krystallisierende *Bromlaktone* $C_{17}H_{11}O_3Br$. — IV. Mit mäfsig konz. Schwefelsäure oder gesättigter Bromwasserstoffsäure erfolgte Umlagerung in ein isomeres gesättigtes *Lakton*, $C_{17}H_{12}O_3$, von welchem es noch nicht sicher ist, ob es mit Verb. V. identisch ist. — Die obige Synthese der γ-Phenyl-α-indonessigsäure zeigt, dafs die Tendenz zur B. eines Fünfringes gröfser ist als zu der eines Sechsringes, auch wenn beide Ringe gleichzeitig entstehen könnten. — Die Beobachtung, dafs die γ-Diphenylitakonsäure von konz. Schwefelsäure in γ-Phenyl-α-indonessigsäure, von Acetylchlorid dagegen in ihr Anhydrid (IX.) verwandelt wird, entspricht der von Graebe und Aubin (Ber. Dtsch.

VII.  VIII.  IX. 

chem. Ges. **20**. 845) festgestellten Thatsache, dafs die Diphensäure (X.) mit Acetylchlorid (oder Essigsäureanhydrid) in ihr Anhydrid (XI.), mit konz. Schwefelsäure dagegen in Diphenylenketoncarbonsäure (XII.) übergeht. — Bakunin (Gaz. chim. ital.

X.  XI.  XII. 

30. II. 340; C. **1900**. II. 1276) ermittelte, dafs bei der Einw. von P_2O_5 auf Phenylzimmtsäuren, Phenylnitrozimmtsäuren und deren Allosäuren gleichzeitig Anhydrid- und Indonbildung erfolgt. — *γ-Phenyl-α-hydrindonacetolakton (Lakton der 3-Phenyl-3-oxy-1-keto-2,3-dihydroinden-2-methylcarbonsäure;* V.). Farblose, trikline Krystalle aus CS_2; F. 119°; ll. in Ä., A., Chlf., schwerer in CS_2; unl. in W.; in Alkalien mit gelber Farbe unter B. von Salzen der γ-Phenyl-α-indonessigsäure l. — Semicarbazon, $C_{18}H_{15}O_3N_3$. Wollige Nadeln aus viel A.; F. 256°, bezw. 261° bei raschem Erhitzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1727—36. 24/5. [21/4.] I. Chem. Lab. d. Univ. Leipzig.)

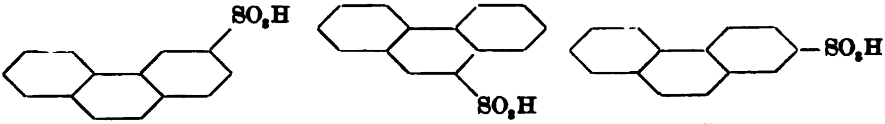
Stelzner.

J. Boes, *Über die Methylindene des Steinkohlenteers.* Die von Basen u. sauren Ölen befreite, über das Pikrat gereinigte Fraktion vom Kp. 200—210° gab auf die Formel $C_{10}H_{10}$ der *Methylindene* stimmende Zahlen u. erwies sich als Gemisch zahl-

reicher Isomerer. Die anfangs wasserhelle, lichtbrechende Fl. der D^{15}. 0,958 färbte sich bald und verharzte mit konz. Schwefelsäure. — Bei längerem Kochen mit verd. Salpetersäure bildete sich ein Gemisch von *Hemimellithsäure*, $C_6H_3(COOH)_3$ (zwl. in W.; F. 185° unter Zers.; liefert beim Sublimieren Phtalsäureanhydrid und Benzoësäure), u. *Trimellithsäure*, $C_9H_6O_6$ (warzige Krystalle; F. 213—217° unter Übergang in das Anhydrid; ll. in W.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1762—64. 24/5. [29/3.] Städtisches Lab. Düsseldorf.) STELZNER.

A. Werner, *Beitrag zur Chemie des Phenanthrens*. Unter Mitwirkung von **B. Löwenstein, A. Wack, T. Frey, M. Kunz, K. Rekner, A Ney, H. Heil, A. Scherrer, H. Schwabacher, J. Kunz** u. **A. Grob**, deren Beteiligung an der Arbeit aus dem Original zu ersehen ist. I. Über die Phenanthrenmonosulfonsäuren, die durch Sulfurierung des Phenanthrens entstehen. Vf. arbeitete nach den Methoden von GRAEBE (LIEBIG's Ann. **167**. 152), REHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1252) und MORTON und GEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1870). In den Prodd. der Sulfurierungsmasse, die nach GRAEBE's Vorschrift entsteht, wurden drei verschiedene Monosulfonsäuren aufgefunden, von denen zwei identisch sind mit den von GRAEBE und von SCHULTZ und JAPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 573) beschriebenen SS., während die dritte bisher nicht bekannt war. Der Weg zur Trennung führt über die Bariumsalze, von denen zwei in W. zll. sind, während das dritte sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnet. Die Konstitution der drei Sulfonsäuren wurde durch die Umwandlung der letzteren in Phenanthrole festgestellt; es sind danach folgende:

I. II. III.



3-Säure. 10-Säure. 2-Säure.
α- (GRAEBE'sche) Säure. β- (JAPP'sche) Säure. Neue Säure.

Auch nach der REHS'schen Vorschrift entsteht dasselbe Gemisch von Monosulfonsäuren, dagegen bilden sich nach dem Verf. von MORTON u. GEYER nur noch die 2- und 3-Phenanthrensulfonsäuren, und zwar beide in schlechter Ausbeute.

In bezug auf die quantitativen Verhältnisse ergab sich, dafs in der Hauptmenge stets 2- und 3-Phenanthrenmonosulfonsäuren, und zwar immer vorwiegend das 3-Isomere, entstehen; die 10-Phenanthrenmonosulfonsäure bildet sich immer nur in untergeordneter Menge. Aus vergleichenden Verss. geht hervor, dafs um so mehr von dieser letzteren Sulfonsäure entsteht, je niedriger die Temperatur ist; die besten Ausbeuten wurden bei 95—100° erzielt, bei 120—130° tritt sie nur noch in verschwindender Menge auf. Die besten Ausbeuten an 3-Phenanthrensulfonsäure werden zwischen 120—130° erhalten, über 180° entstehen davon kaum mehr nennenswerte Mengen. Bei 120—130° erzielt man auch gute Ausbeute an 2-Phenanthrenmonosulfonsäure.

Bezüglich der Charakteristik der Phenanthrenmonosulfonsäuren ist hervorzuheben, dafs die Löslichkeit der (Calcium-, Barium-, Kalium- und vielleicht auch Ferro-)Salze von der 10- zur 3- zur 2-Säure abnimmt; durch Krystallisationsfähigkeit zeichnen sich die Kaliumsalze aus, doch krystallisieren auch die NH_4-Salze gut. Die freien Sulfonsäuren zeigen keine charakteristischen Eigenschaften.

3-Phenanthrensulfonsäure und ihre Derivate. Kaliumsalz, $C_{14}H_9SO_3K$, silberweifse, perlmutterglänzende Blättchen; wird durch KCl, sowie KOH aus der wss. Lsg. gefällt. Bariumsalz, $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$, schwach gelbliches, körnig-krystallinisches Pulver (aus h. W.). *3-Phenanthrensulfonsäure*, $C_{14}H_9SO_3H$, aus dem Ba-Salz durch H_2SO_4 abgeschieden; weifse Nädelchen. Giebt, in W. gel., auf Zusatz

heifser KCl-Lsg. 3-phenanthrensulfonsaures Kalium. — *3-Phenanthrensulfonchlorid*, $C_{14}H_9SO_2Cl$. B. durch Einw. von PCl_5 auf das mit etwas $POCl_3$ angefeuchtete K-Salz; glänzende, gelbliche Blättchen (aus Bzl.) oder Nädelchen (aus Eg.), F. 108,5°. Giebt beim Erhitzen mit Anilin *3-Phenanthrensulfanilid*, $C_{14}H_9SO_2NHC_6H_5$, weifse Nädelchen (aus verd. A.), F. 161°. — *3-Phenanthrensulfonsäuremethylester*. B. aus 3-phenanthrensulfonsaurem Kalium beim Erwärmen mit Dimethylsulfat; Krystalle (aus Eg.), F. 119—120°.

10-Phenanthrensulfonsäure und ihre Derivate. Kaliumsalz, $C_{14}H_9SO_3K$, weifse, bis schwach gelbliche Nadeln, ll. in w. W. Giebt beim Behandeln mit CrO_3 in Eg. Phenanthrenchinon. Bariumsalz, $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$, weifse Nadeln (aus h. W.). — *10-Phenanthrenmonosulfonsäure*, $C_{14}H_9SO_3H$, aus dem Ba-Salz dargestellt, weifse Nadeln (aus wenig W.), schmilzt nicht. — *10-Phenanthrensulfonchlorid*, $C_{14}H_9SO_2Cl$. B. durch Einw. von PCl_5 auf das K-Salz; gelbliche, sternförmig angeordnete Nadeln (aus Eg.), F. 125,5°. — *10-Phenanthrensulfanilid*, $C_{14}H_9SO_2NH\cdot C_6H_5$, bräunliche, säulenförmige Krystalle (aus verd. A.), F. 165°.

2-Phenanthrensulfonsäure und ihre Derivate. Ammoniumsalz, $C_{14}H_9SO_3NH_4$, weifse Blättchen, ll. in sd. W., wl. in k. W. Liefert beim Erhitzen mit konz. HCl auf 250° Phenanthren. Kaliumsalz, weifse Blättchen, wl. in k. W., ll. in h. W. Giebt beim Erhitzen mit Dimethylsulfat den *Methylester* $C_{14}H_9SO_3CH_3$, weifse, blau fluoreszierende Blättchen (aus A.), F. 96—98°, sll. in Methyl- und Äthylalkohol. Die freie *2-Phenanthrenmonosulfonsäure*, $C_{14}H_9SO_3H$, ist im Gegensatz zur 10- und 3-Säure nicht krystallisierbar.

II. Über Phenanthrole. Aus den beschriebenen Phenanthrensulfonsäuren hat Vf. durch Schmelzen mit KOH die entsprechenden Phenanthrole dargestellt; auf diesem Wege sind sie verhältnismäfsig leicht zugänglich geworden.

Beim Verschmelzen von 3-phenanthrensulfonsaurem Kalium entsteht sehr glatt ein Phenanthrol, das sowohl im F., als auch in seinen Derivaten mit dem von Pschorr (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1821; C. **1900**. II. 274) durch Synthese gewonnenen 3-Oxyphenanthren übereinstimmt; es ist somit als 3-Phenanthrol zu bezeichnen.

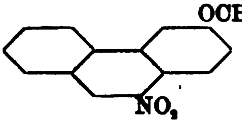
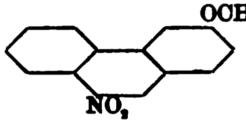
Durch Verschmelzen der 10-Phenanthrensulfonsäure erhält man ein Phenanthrol vom F. 152°; dieses ist trotz geringer Unterschiede in Krystallform und F. identisch mit dem von Lachowicz, Japp und Klingemann durch Reduktion von Dichlorphenanthren dargestellten Phenanthron, denn alle Derivate zeigen gleiche Eigenschaften; wegen seiner leichten Löslichkeit in Alkali ist es aber richtiger als 10-Phenanthrol zu bezeichnen.

Aus 2-Phenanthrensulfonsäure entsteht durch Kalischmelze ein bei 169° schmelzendes Phenanthrol, das durch verschiedene Derivate näher charakterisiert wurde. Das Oxydationsprod. seines Methyläthers, das 2-Methoxyphenanthrenchinon, diente zur Konstitutionsbestimmung. Es zeigt in seinen äufseren Eigenschaften Übereinstimmung mit einem aus 2-Nitrophenanthrenchinon darstellbaren Methoxyphenanthrenchinon; aufserdem wurden durch Destillation mit Natronkalk aus beiden Verbb. die gleichen Prodd. erhalten, nämlich p-Methoxyfluoren und p-Methoxyfluorenon, wodurch die 2-Stellung der Hydroxylgruppe in diesem Phenanthrol bewiesen ist.

Es sind somit jetzt sämtliche fünf möglichen (1-, 2-, 3-, 4- u. 10-)Phenanthrole, wenigstens in einfachen Derivaten, z. B. als Methyläther, bekannt.

3-Phenanthrol und seine Derivate. B. Man schmilzt 70—80 g KOH mit 2 ccm W., erhitzt auf 280°, trägt das 3-phenanthrensulfonsaure Kalium (20 g) ein und erhöht die Temperatur von etwa 300° bis auf 315°, zuletzt, wenn alles Salz eingetragen ist, noch kurze Zeit auf 325°; die Schmelze wird dann in der üblichen Weise mit H_2O aufgenommen und die wss. Lsg. mit verd. H_2SO_4 angesäuert. Weifse Nadeln (aus Lg.), F. 122—123°, wl. in h. W. Pikrat, orangegelbes Krystallpulver (aus A.), F. 159°. — *Methyläther des 3-Phenanthrols*, $C_{14}H_9\cdot OCH_3$. B. aus dem

Phenanthrol, Jodmethyl und Na-Alkoholat in methylalkoholischer Lsg. oder rascher durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Phenanthrol; breite Blättchen (aus Methylalkohol), F. 61°. Giebt in k. essigsaurer Lsg. mit konz., stickoxydfreier HNO_3 einen (10- oder 9-) *Mononitro-3-phenanthrolmethyläther*, $C_{14}H_8(NO_2)OCH_3$, IV. oder V.,

IV.  V. 

citronengelbe Nadeln (aus A.), F. 136,5—137°. Durch Reduktion mit Zinn und rauchender HCl bei Wasserbadtemperatur erhält man daraus den *Amido-3-phenanthrolmethyläther*, $C_{14}H_8(NH_2)OCH_3$, weiſse oder etwas bräunliche Nadeln (aus Ä. oder A.), F. 117—118°. Verss., die darin enthaltene NH_2-Gruppe durch Hydroxyl oder Chlor zu ersetzen, verliefen resultatlos. — *Acetylamido-3-phenanthrolmethyläther*, $C_{14}H_8(NHOCOCH_3)OCH_3$, glänzende, weiſse Blätter (aus A.), F. 150°; giebt bei der Oxydation mit CrO_3 in essigsaurer Lösung *3-Methoxyphenanthrenchinon*, F. 204°. — *3-Phenanthroläthyläther*, $C_{14}H_9 \cdot OC_2H_5$. B. aus dem Phenanthrol, Na-Äthylat und Jodäthyl in äthylalkoh. Lsg. oder aus 3-Phenanthrol und Diäthylsulfat in alkal. Lsg.; weiſse Kryställchen (aus Methylalkohol), F. 46°. Liefert wie der Methyläther eine *Nitroverbindung*, gelbe Nadeln (aus A.) vom F. 109—110°. — *3-Phenanthrolbenzyläther*, $C_{14}H_9 \cdot OCH_2C_6H_5$. B. aus 3-Phenanthrol und Benzylchlorid in absol. alkoh. Lsg. bei Ggw. von Na-Alkoholat; glänzende Blättchen (aus Lg.), F. 91—93°. — *3-Phenanthroxyessigsäure*. B. (bei 120°) aus gleichen Molekülen Phenanthrol und Monochloressigsäure bei Ggw. von 35%iger KOH; seideglänzende, weiſse Nadeln (aus Ä.), F. 189—191°. — *Acetyl-3-phenanthrol*, $C_{14}H_9 \cdot OCOCH_3$. B. aus Phenanthrol u. Acetanhydrid bei 120—130° im Einschluſsrohre oder beim Kochen; weiſse Tafeln (aus A.), F. 115—116°. — *Benzoylphenanthrol*, $C_{14}H_9 \cdot OCOC_6H_5$. B. aus Phenanthrol und Benzoylchlorid in Pyridinlsg.; breite Nadeln (aus A.), F. 119°. — *Benzolsulfuryl-3-phenanthrol*, $C_{14}H_9 \cdot OSO_2C_6H_5$. B. aus gleichen Molekülen Phenanthrol und Benzolsulfonchlorid bei Ggw. von NaOH; Prismen (aus Methylalkohol), F. 105—107°. — *3-Phenanthrylphosphorsäureester*. B. mittels $POCl_3$ nach der Methode von AUTENRIETH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2369); undeutliche Blättchen (aus Toluol), F. 180—182°.

3-Phenanthrol läſst sich durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 im Wasserbade sulfurieren; das Pb- und K-Salz der entstandenen Sulfonsäure zeichnen sich durch auſserordentliche Löslichkeit in W. aus und wurden nur als amorphe M. erhalten. Beim Verschmelzen des letzteren mit KOH resultiert kein gut charakterisiertes Prod.

In schwach alkal. Lsg. reagiert 3-Phenanthrol sehr leicht mit Diazoverbb. unter B. von Azofarbstoffen, die nur geringe Alkaliechtheit zeigen. Der mit Diazobenzolsulfonsäure entstehende, gut krystallisierende Farbstoff liefert beim Reduzieren mit Zinn und HCl ein *Amidophenanthrol*, $C_{14}H_8(NH_2)OH$, glänzende, weiſse, an der Luft bald grau werdende Blättchen, F. 159—161° (Zers.), das bis jetzt mittels der Diazoverb. nicht hat in ein Dioxyphenanthren übergeführt werden können. Auch das Chlorhydrat zeigt die gleiche Veränderlichkeit durch Oxydation an der Luft, wie das Amidophenol selbst; man erhält es rein weiſs nur beim Einleiten von trocknem HCl-Gas in eine Lsg. des Amidophenols in trocknem Ä. Beim Erhitzen des Amidophenanthrols mit Acetanhydrid entsteht ein *Triacetylamidophenanthrol*, Nadeln (aus A.), F. 169—170°.

10-Phenanthrol und seine Derivate. *10-Oxyphenanthren* (*Phenanthron*), $C_{14}H_{10}O$, erhält man aus 10-phenanthrensulfonsaurem Kalium durch Kalischmelze bei etwas niedrigerer Temperatur, als das 3-Isomere; glänzende, hellrosa gefärbte Nadeln (aus hochsd. Lg.), F. 152°, l. in Alkali mit gelber Farbe und schwach grüner

Fluorescenz, in k. konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht glatt Phenanthrenchinon. Pikrat, glänzende, rote Nadeln (aus absol. A.), F. 183°. — *10-Acetylphenanthrol*, $C_{14}H_9 \cdot OCOCH_3$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 77°, in gleicher Weise aus 10-Phenanthrol wie aus Phenanthron erhältlich. — *10-Propionylphenanthrol*, $C_{14}H_9 \cdot OCOCH_2 \cdot CH_3$. B. aus 10-Phenanthrol u. Propionsäureanhydrid bei 180°; Nädelchen (aus Eg.), F. 95°. — *Benzoyl-10-phenanthrol*, $C_{14}H_9 \cdot OCOC_6H_5$. B. mit Benzoylchlorid in Pyridinlsg.; weifse Nädelchen (aus verd. A.), F. 96,7°. — *Benzolsulfuryl-10-phenanthrol*, $C_{14}H_9OSO_2C_6H_5$, glänzende, zu Rosetten vereinte, weifse Nädelchen (aus verd. A.), F. 88,5°.

In schwach alkal. Lsg. reagiert 10-Phenanthrol sehr leicht mit Diazobenzolsalzen; mit Diazobenzolchlorid entsteht das *Benzolazo-10-phenanthrol*, $C_{14}H_8(OH)N:N \cdot C_6H_5$, grünschimmernde, dunkelrote Blätter (aus Eg.), F. 162—163°, das mit dem von ZINCKE dargestellten Monohydrazon des Phenanthrenchinons identisch ist.

2-Phenanthrol und Derivate. 2-Phenanthrol bildet sich in gleicher Ausbeute aus 2-phenanthrensulfonsaurem Kalium und Ammonium, das Kaliumsalz ist dabei aber vorzuziehen, da es beim Schmelzen weniger schäumt; weifse, glänzende Blättchen (aus Lg.), F. 169°. — *2-Phenanthrolmethyläther*, $C_{14}H_9OCH_3$. B. mittels Jodmethyl oder Dimethylsulfat; farblose Blättchen (aus Eg.), F. 100—101°. Giebt in Eg. gel. bei gelindem Erwärmen mit konz. HNO_3 *Mononitro-2-phenanthrolmethyläther*, $C_{14}H_8(NO_2)OCH_3$, grünlichgelbe Blättchen (aus Eg), F. 190—191°. — *2-Acetylphenanthrol*, $C_{14}H_9OCOCH_3$, weifse Nadeln (aus A.), F. 142—143°. — *Benzoyl-2-phenanthrol*, $C_{14}H_9OCOC_6H_5$. B. mit Benzoylchlorid in Pyridinlsg.; schneeweifse Blättchen (aus A.), F. 139—140°.

2-Phenanthrol kuppelt in alkal. Lsg. sehr leicht mit Diazobenzolsulfonsäure, doch liefs sich der Azofarbstoff nicht krystallisiert erhalten.

In einem Anhange weist Vf. nach, dafs das sogen. Phenanthrol von SIEMIENSKI ein Gemisch von mindestens zwei verschiedenen Phenanthrolen war, u. dafs es deshalb, gleich dem REHS'schen Phenanthrol, F. 112°, als einheitliche Verb. aus der Litteratur zu streichen ist.

III. Über Phenanthrylamine. Erhitzt man 3-Oxyphenanthren mit Chlorcalciumammoniak, so entsteht in nur sehr schlechter Ausbeute eine bei 143° schm. Base $C_{14}H_{11}N$. Besser sind die Ergebnisse beim Erhitzen mit wss. NH_3 unter Druck bei 200—220°, oder mit Acetamid, resp. einem Gemisch von Na-Acetat, NH_4Cl und Eg; am besten sind die Ausbeuten bei letzterem Verf. Die aus dem Acetylderivat durch Spaltung gewonnene Base ist jedoch im F. verschieden von derjenigen, die durch Einw. von Chlorcalciumammoniak und unter Umständen auch beim Erhitzen mit NH_3 u. NH_4Cl entsteht. Beide Basen, von denen die erste bei 143°, die andere bei 87,5° schm., geben das gleiche Acetylprod., aus dem beim Verseifen nur die niedriger schm. Modifikation entsteht. Beide Modifikationen können aus ihren Chlorhydraten unverändert wiedergewonnen werden; aufserdem aber wurde beobachtet, dafs eine längere Zeit aufbewahrte Probe der bei 143° schm. Base sich in die niedriger schm. verwandelt hatte. Demnach scheint die höher schm. Form ein labiles Polymeres des 3-Phenanthrylamins zu sein.

3-Phenanthrylamin, α-Modifikation, F. 143°. B. beim Erhitzen von 3-Phenanthrol mit NH_4Cl u. 20%ig. NH_3 auf 200—220°; perlmutterglänzende Blättchen (aus Lg.). — β-Modifikation, F. 87,5°. B. beim Spalten des Acetylamidophenanthrens durch HCl in alkoh. oder Eisessiglsg.; wollige oder blätterige Krystalle (aus Lg.). — *Acetyl-3-phenanthrylamid*, $C_{16}H_9 \cdot NHCOCH_3$. B. aus 3-Phenanthrol beim Erhitzen mit einem Gemisch von wasserfreiem Na-Acetat, NH_4Cl u. Eg. auf 280—300°, oder durch Acetylierung der beiden Modifikationen des 3-Phenanthrylamins mittels Acetanhydrid; weifse Blättchen (aus Xylol), F. 200—201°. Giebt beim Spalten stets die bei 87,5° schm. Base. — *Benzoylphenanthrylamid*, $C_{14}H_9 \cdot NHCOC_6H_5$, seideglänzende, weifse

Nadeln (aus A. oder Xylol), F. 211°. — *Phenyl-3-phenanthrylharnstoff*, $C_{14}H_9 \cdot NHCONHC_6H_5$. B. aus Amidophenanthren u. Phenylisocyanat in Bzl.; kreideartig aussehendes Pulver, das oberhalb 290° unter Bräunung erweicht. — *3-Phenanthrylurethan*, $C_{14}H_9 \cdot NHCO_2C_2H_5$. B. aus 3-Phenanthrylamin u. Chlorkohlensäureäthylester bei Ggw. von Pyridin in Bzl.; blätterige Nadeln (aus h. A. oder Lg.), F. 122°.

2-Phenanthrylamin. Entsteht (als Chlorhydrat) beim Verseifen der Acetylverb. mittels HCl in essigsaurer Lsg.; schwach gelblich gefärbte Krystalle, F. 85°. — *Acetyl-2-phenanthrylamid*. B. aus 2-Oxyphenanthren durch Amidierung mittels eines Gemisches aus NH_4Cl, Na-Acetat u. Eg.; glänzende Blättchen (aus Xylol), F. 225—226°. — *Benzoyl-2-phenanthrylamid*, weiße Nädelchen (aus Xylol), F. 216,5°. — *Phenyl-2-phenanthrylharnstoff*, kreideartig aussehendes Pulver (aus sd. Eg. oder Xylol), F. 276° (Schwarzfärbung). — *2-Phenanthrylurethan*, weiße, wollige Nadeln (aus sd. Lg.), F. 125°. Erhitzt man 1 Mol. 2-Phenanthrol mit 2 Mol. Anilin u. 1 Mol. $CaCl_2$ auf 300°, so erhält man anscheinend *Phenylphenanthrylamin*.

IV. Über Phenanthrylcyanide und Phenanthrencarbonsäuren. Um die Identität der 3- u. 10-Phenanthrensulfonsäuren mit den von GRAEBE u. JAPP beschriebenen α- u. β-Sulfonsäuren des Phenanthrens festzustellen, wurden diese Säuren auf dem Wege über die Nitrile in die entsprechenden Carbonsäuren verwandelt, die besseren Vergleich zulassen. Als intermediäre Verseifungsprodd. wurden dabei die Carbonsäureamide aufgefunden.

3-Phenanthrylcyanid, $C_{14}H_9CN$. B. aus 3-phenanthrensulfonsaurem Kalium u. entwässertem Kaliumferrocyanid durch trockne Dest.; schneeweiße Nadeln (aus A.), F. 102°. Liefert bei vierstündigem Kochen mit methylalkoholischem KOH hauptsächlich *3-Phenanthrencarbonsäureamid*, $C_{14}H_9 \cdot CONH_2$, weiße, perlmutterartig glänzende Blättchen (aus h. A.), F. 227—228°, bei 55-stündigem Kochen dagegen *3-Phenanthrencarbonsäure*, glänzende, weiße Schuppen (aus Eg.), F. 269°. Diese ist identisch mit der aus α-Phenanthrensulfonsäure dargestellten Carbonsäure.

10-Phenanthrylcyanid, feine, weiße Nadeln (aus A.), F. 103°. Liefert beim Verseifen, das sich in kürzerer Frist als bei dem 3-Isomeren unter Zurücklassung von nur wenig *10-Phenanthrencarbonsäureamid*, weißen, zu Warzen vereinigten Nadeln (aus A.), F. 226°, vollzieht, direkt die *10-Phenanthrencarbonsäure* (die β-Carbonsäure JAPP's), gelblich-weiße Nädelchen (aus Eg.), F. 250°.

2-Phenanthrylcyanid, kleine, warzenförmige Krystalle, F. 105°. Geht bei 4—6-stündigem Erhitzen mit methylalkoholischem KOH (1 : 5) in *2-Phenanthrencarbonsäure* über, weiße Nädelchen (aus Eg.), F. 204°.

V. Über Dibromphenanthrene. In der Litteratur sind zwei Dibromphenanthrene vom F. 202°, resp. 110° von HAYDUCK, u. ebenfalls zwei vom F. 146—148°, resp. 158° von ZETTER beschrieben worden. Vf. ist bei seinen Unterss. dem ersten Dibromphenanthren nie begegnet, glaubt aber, die drei anderen erhalten zu haben, indessen stimmen seine Beobachtungen nur in Bezug auf das zweite mit den bisher vorliegenden Angaben überein. Das zu dessen Darst. als Ausgangsmaterial verwendete Monobromphenanthren ist, wie durch die Oxydation zu Phenanthrenchinon bewiesen worden ist, 10-Monobromphenanthren. Das durch Einw. von Brom daraus entstehende HAYDUCK'sche Dibromphenanthren geht durch Oxydation in ein Monobromphenanthrenchinon, F. 126°, über, enthält also ein Bromatom in der Brücke, während das zweite ein Phenylenwasserstoffatom ersetzt hat.

Phenanthrendibromid, $C_{12}H_8 \cdot C_2H_2Br_2$, entsteht stets, allerdings in wechselnder Menge, beim Versetzen einer äther. oder CS_2-Lsg. von Phenanthren mit Brom; ist der Bromzusatz genügend, so erhält man nebenbei ZETTER's Dibromphenanthren, während im anderen Falle etwas Phenanthren unverändert bleibt. Das Dibromid schm. bei Wasserbadwärme unter Abgabe von HBr; das beim Erkalten erstarrende *Monobromphenanthren* giebt mit der berechneten Menge Brom in CS_2 HAYDUCK's

Dibromphenanthren, $C_{12}H_7Br \cdot C_6HBr$, etwas gekrümmte, matte Nädelchen (aus Eg.), F. 112—113° (von 100° an zusammensinternd).

VI. Über Nitro- und Amidophenanthrenchinone. Durch Kochen von Phenanthrenchinon mit HNO_3 (D. 1,4) erhält man das von ANSCHÜTZ beschriebene *2-Nitrophenanthrenchinon*, goldgelbe Blättchen (aus Eg.), F. 257°, in guter Ausbeute; trotz seines guten Aussehens enthält es aber geringe Mengen eines anderen (4-?) Nitroderivates. Für den Stellungsbeweis ist das 2-Nitrophenanthrenchinon insofern wichtig, als das aus ihm gewonnene 2 Oxyphenanthrenchinon auch aus dem Acetyl-2-phenanthrol hat dargestellt werden können, in welchem dadurch die Stellung der OH-Gruppe bewiesen wurde.

Ein neues, als *3-Nitrophenanthrenchinon* zu bezeichnendes Nitroderivat, das weder mit der von SCHMIDT noch von LACHOWICZ beschriebenen Nitroverb. übereinstimmt, bildet sich neben *9,10-Bromnitrophenanthren* in kleiner Menge bei der Einw. eines Gemisches von gewöhnlicher (D. 1,4) u. rauchender HNO_3 auf eine Eisessiglsg. von 10-Bromphenanthren; orangefarbige Nadeln (aus Eg.), F. 275°. Die Stellung der Nitrogruppe wurde ermittelt durch Überführung in das entsprechende Oxyphenanthrenchinon, das identisch ist mit dem aus 3 Acetylphenanthrol dargestellten Phenanthrolchinon.

Durch Reduktion mittels Zinn u. HCl entstehen aus den beiden Nitroverbb.: *2-Amidophenanthrenchinon*, schwarzviolette Nadeln (aus A.), F. über 320°, u. *3-Amidophenanthrenchinon*, dunkel braun-(kupfer-)rote Nadeln (aus A.), F. 254°, das eine viel schwächere Base ist, als das 2-Isomere.

VII. Über Phenanthrenchinonmonosulfonsäuren. Verbb. diser Art sind bis jetzt nicht beschrieben worden. Vf. beabsichtigte, die Phenanthrenchinonsulfonsäure zu Diphenyl-, resp. Fluorenderivaten abzubauen u. sie somit zu Konstitutionsbestimmungen zu benutzen. Die betreffenden Verss. haben indessen nicht zum erhofften Ziele geführt.

3-Phenanthrenchinonsulfonsäure, $C_{14}H_7O_2SO_3H$. B. als Kaliumsalz durch Oxydation von 3-phenanthrensulfonsaurem Kalium in essigsaurer Lsg. mittels CrO_3; feine, orangegelbe Nädelchen, sll. in W. Besitzt Farbstoffeigenschaften. Bariumsalz, $(C_{14}H_7O_2SO_3)_2Ba + 2^1/_2H_2O$. Orangerote Nadeln, wl. in W.

Zur Charakterisierung der 3-Phenanthrenchinonsulfonsäure wurde das *Oxim* durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf das K-Salz dargestellt; es ist in alkal. Lsg. gelb gefärbt, durch Ansäuern erhält man eine grüne Verb., wahrscheinlich das K-Salz der Sulfonsäure, das in der Nitrosophenanthrolform beständig ist.

Die Oxydation des 3-phenanthrenchinonsulfonsauren Kaliums mittels $KMnO_4$, welche zu einer Sulfodiphensäure führen sollte, lieferte kein faſsbares Produkt. Die Einw. von KOH ergab merkwürdigerweise, daſs dabei ein Teil der Chinonsulfonsäure in Diphenylenketon übergeht, während ein anderer Teil vollständig zur 3-Phenanthrensulfonsäure reduziert wird. Auch bei der Kalischmelze wurde 3-Phenanthrol erhalten.

Durch Einw. aromatischer Orthodiamine erhält man aus phenanthrenchinonsulfonsauren Salzen Diphenylenchinoxalinkörper.

3-Phenanthrenchinonsulfonsäuremethylester. B. aus 3-Phenanthrensulfonsäuremethylester in Eisessiglsg. durch Oxydation mittels CrO_3; orangegelbe Krystalle (aus Eg.), F. 235°.

VIII. Über Phenanthrenchinoncarbonsäuren. Die einzige bisher beschriebene Phenanthrenchinoncarbonsäure ist diejenige von SCHULTZ; nach Verss. des Vf. ist sie identisch mit 3-Phenanthrenchinoncarbonsäure.

3-Phenanthrenchinoncarbonsäurenitril. B. aus 3-Phenanthrencarbonsäurenitril durch Oxydation mittels CrO_3 in essigsaurer Lsg.; orangefarbene Krystallblättchen (aus Eg.), F. 282—283°. In gleicher Weise durch Oxydation mittels CrO_3 in Eisessiglsg. werden erhalten: *3-Phenanthrenchinoncarbonsäureamid*, orangerote Nadeln

oder feinkörniger, orangefarbener Nd., F. 290°. — *3-Phenanthrenchinoncarbonsäure*, rotgelbe Krystalle (aus viel Eg.); schm. noch nicht bei 310°. — *2-Phenanthrenchinoncarbonsäurenitril*, rotgelbe, schön goldglänzende Blättchen (aus Eg.), F. 290°. — *2-Phenanthrenchinoncarbonsäure*, rotgelbe Nädelchen (aus Eg.), F. oberhalb 300°. (LIEBIG's Ann. **321**. 248—357. 1/5. Zürich. Chem. Lab. d. Univ.) HELLE.

E. Léger, *Über einige Abkömmlinge des Anthrachinons, welche bei der Einwirkung des Natriumsuperoxyds auf die Aloine und deren Halogenderivate gewonnen werden.* Sowohl *Barbaloin*, wie *Isobarbaloin* werden durch Na_2O_2 bei Wasserbadtemperatur zu dem bereits von TSCHIRCH (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 174; C. **98**. II. 211) u. von OESTERLE (Arch. der Pharm. **237**. 81; C. **99**. I. 887) beschriebenen *Aloëemodin* oxydiert. Da OESTERLE durch Acetylieren dieser Verb. nur ein Diacetylderivat erhalten hat, obwohl die Analyse des Körpers auf die Ggw. von drei Hydroxylgruppen schliefsen läfst, so hat Vf. das *Tetrachloraloëemodin* der Einw. von Essigsäureanhydrid unterworfen. Hierbei resultiert ein Triacetylderivat; das Aloëemodin enthält also drei OH-Gruppen u. kann demgemäfs als *Methylisoxychrysazin* bezeichnet u. durch die Formel I. wiedergegeben werden; allerdings ist die Stellung der Substituenten noch nicht mit Sicherheit bestimmt. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird die Verb. in einen durch CrO_3 zu Anthrachinoncarbonsäure oxydierbaren KW-stoff vom F. 208,7° verwandelt.

Tetrachlorbarbaloin und *Tetrachlorisobarbaloin* werden durch Na_2O_2 in ein- und dasselbe *Tetrachlormethylisoxychrysazin*, $C_{15}H_6O_5Cl_4$, übergeführt, glänzende, orangerote Nadeln (aus CH_3OH), wl., H_2O-haltig, F. 228—231°. Triacetylderivat, blafsgelbe Nadeln (aus Chlf. + Aceton), F. 270—271°. — Das bei der Einw. von Na_2O_2 auf *Tetrabrombarbaloin* resultierende *Tetrabrommethylisoxychrysazin*, $C_{15}H_6O_5Br_4$, krystallisiert aus CH_3OH in zinnoberroten Nadeln vom F. 264—266°. — *Nataloin* und *Homonataloïn* liefern mit Na_2O_2 gleichfalls ein- u. dasselbe Reaktionsprod. von der Zus. $C_{16}H_{12}O_6$ (Formel II.), welches vorläufig *Methylnataloëemodin* genannt wer-

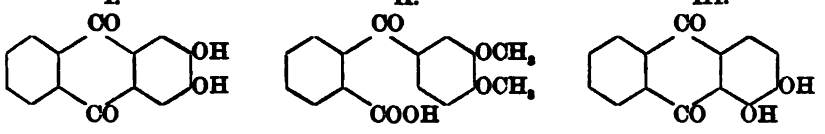
I. $C_6H_3(OH)^6<^{CO}_{CO}>C_6H(OH)_2^{1,4}(CH_3)^3$ II. $C_6H_3(OH)<^{CO}_{CO}>C_6H(OCH_3)(CH_3)(OH)$

den soll, blafsorangegelbe Nadeln (aus CH_3OH), F. 238°, sublimierbar; in Alkalien mit orangegelber, in konz. H_2SO_4 mit schön violetter Farbe l. Durch Zn wird diese Verb. zu einem in Plättchen mit grünlichem Reflex krystallisierenden KW-stoff reduziert; Erhitzen mit HCl bei 170° verwandelt sie in *Nataloëemodin*, $C_{15}H_{10}O_6$(?), dunkelorangerote Nadeln (aus CH_3OH) vom F. 220,5°, die wasserhaltig sind u. sich in konz. H_2SO_4 mit roter, in NaOH mit violetter Farbe lösen. — Neben Methylisoxychrysazin entstehen bei der Einw. von Na_2O_2 auf die Aloine Verbb., welche die Eigenschaften der Pentosen besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1111—13. 12/5.*) HENLE.

C. Liebermann und **W. Hohenemser**, *Über Hystazarin.* Das *Hystazarin* (I.) erhält man nach LIEBERMANN und SCHÖLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2501) aus *Brenzkatechin*, $C_6H_4(OH)_2^{1,2}$, nach LAGODZINSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 118; C. **95**. I. 603) und LORÉTAN (Inaug.-Dissert., Genf 1896) aus *Veratrol*, $C_6H_4(OCH_3)_2^{1,2}$, und Phtalsäureanhydrid mittels konz. Schwefelsäure. Da LORÉTAN über die Eigenschaften des Farbstoffs Angaben veröffentlicht hat, die mit denen von LIEBERMANN und SCHÖLLER nicht übereinstimmten, und LIEBERMANN andererseits für Zwecke der vergleichenden Beizfärberei (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1490; C. **1902**. I. 1257) ein völlig reines Material brauchte, so wurden beide Verff. einer Nachprüfung unterzogen. — Zur Überführung in Hystazarin mufste die aus Veratrol erhaltene *3,4-Dimethoxybenzoylbenzoësäure* (II.) mit ihrem 40-fachen Gewicht konz. Schwefelsäure 10—20 Min. auf 200—205° erhitzt werden; erwärmte man nach LORÉTAN

5—6 Stdn. auf 110—120°, so war das Prod. mit Hystazarinäthern verunreinigt. — Als die Schmelze in W. eingegossen wurde, schieden sich braunrote Flocken ab, welche mit Toluol extrahiert und dann aus Eg. umkrystallisiert wurden. Gelbbraune Nädelchen, die bei 260° noch nicht schm.; in Alkalien mit blauer Farbe l.; aus der ammoniakal. Lsg. fällt $BaCl_2$ einen blauen, $CaCl_2$ einen violetten Nd.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. grün; Silberlsg. wird beim Kochen reduziert. — Der in Toluol l. Teil der Schmelze erwies sich als *Alizarin* (III.). Von letzterem bildet sich um so mehr,

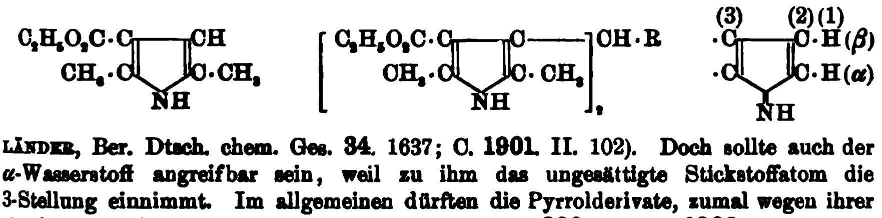
I. II. III.



je länger die Einw. der Schwefelsäure dauert. Als reines Hystazarin $2^1/_2$ Stdn. mit konz. Schwefelsäure auf 200—205° erhitzt wurde, lieferte es ca. 50% Alizarin. — Die B. des letzteren ist so zu erklären, dafs das gegen die 200° h. Schwefelsäure nicht ganz beständige Hystazarin in Brenzkatechin und Phtalsäureanhydrid zerfällt, welche sogleich wieder zu dem widerstandsfähigeren Alizarin zusammentreten. — Als 30 g Brenzkatechin, 42 g Phtalsäureanhydrid und 300 g konz. Schwefelsäure ca. 30 Min. von 180 auf 200° erhitzt wurden, fiel beim Eingiefsen in W. ein schwarzer Nd. aus, der schnell mit ganz verd. Alkali ausgezogen wurde. Die blaue Lsg. gab auf Zusatz von SS. ein Gemisch von Hystazarin und Alizarin, die wie oben getrennt wurden. — Obwohl die Ausbeute bei diesem Verf. (6 g reines Hystazarin und 1 g Alizarin) kleiner ist als bei dem von LAGODZINSKI, führt es doch schneller zum Ziel, weil hier die Darst. von Veratrol aus Brenzkatechin fortfällt. — Durch mehrstündiges Erhitzen von Alizarin mit konz. Schwefelsäure auf 225° wurde *Purpurin* *(1,2,4-Trioxyanthrachinon)*, $C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H(OH)_3$, erhalten, welches in Toluol viel leichter l. ist als das 1,2-Dioxyanthrachinon. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1778—81. 24/5. [12/5.*.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

D. Vorländer, *Über die Beziehung des Wasserstoffs zu ungesättigten Elementen und Elementgruppen.* Bei seinen Arbeiten über die Kondensation von Pyrrolderivaten mit aromatischen Aldehyden hat FEIST (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1537. 1647; C. **1902**. I. 1225. 1357) festgestellt, dafs der *2,5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäureester* (I.) mit Aldehyden Verbb. vom Typus II. liefert. Der Vf. findet die hier zu Tage tretende Reaktionsträgheit der Imidgruppe und der α-Methyle im Gegensatz zur Reaktionsfähigkeit des β-Wasserstoffatoms nicht auffallend, denn dieses H-Atom steht, aufser mit der einen Doppelbindung rechts, auch mit der Doppelbindung links in Beziehung, und zwar in dem stark reaktiven Verhältnis 3 : 1 (Formel III.; VORLÄNDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1637; C. **1901**. II. 102). Doch sollte auch der

I. II. III.



α-Wasserstoff angreifbar sein, weil zu ihm das ungesättigte Stickstoffatom die 3-Stellung einnimmt. Im allgemeinen dürften die Pyrrolderivate, zumal wegen ihrer ringförmigen Struktur (VORLÄNDER, LIEBIG's Ann. **320**. 117; C. **1902**. I. 697), mit Aldehyden in verschiedenartiger Weise reagieren können. — Bezüglich der Reaktionsfähigkeit läfst sich folgender, allerdings nicht umkehrbarer Satz aufstellen:

Wenn ein Maximum der Reaktivität sich bei positiven, bezw. negativen Elementen zeigt, so befinden sich ungesättigte Elemente in 3-Stellung zu den positiven, bezw. in 2-Stellung zu den negativen Elementen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1845—46. 24/5. [12/5.] Chem. Inst. d. Univ. Halle a/S.) STELZNER.

Ernst Erdmann, *Beitrag zur Kenntnis des Kaffeeöles.* Unter „*Kaffeeöl*" ist jenes flüchtige Öl verstanden, welches bei der Behandlung gerösteter Kaffeebohnen mit Wasserdampf in das Destillat übergeht und letzterem mittels Ä. entzogen werden kann. Dieses Öl ist der Träger des Kaffeearomas und kommt auch für die physiologische Wirkung des Kaffees in Betracht. — Unter den Röstprodd. des Kaffees hat BERNHEIMER (Monatshefte f. Chemie. **1**. 456) CO_2, Essigsäure, Palmitinsäure, Caffeïn, „*Caffeol*", sowie geringe Mengen Hydrochinon, Methylamin, Pyrrol und Aceton aufgefunden. Das ölige Caffeol, welches nach BERNHEIMER das feine Aroma des Kaffees bedingen und die Formel $C_8H_{10}O_2$ eines methylierten Saligenins besitzen soll, ist weder mit dem Methoxybenzylalkohol, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ von CANNIZZARO und KÖRNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**. 436), noch mit dem isomeren Saligeninmethyläther, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, von THIELE und DIMROTH (LIEBIG's Ann. **305**. 110; C. **99**. I. 680) identisch; JÄCKLE (Z. Unters. Nahr. Genuſsm. **1898**. 457; C. **98**. II. 447) hat das „Caffeol" überhaupt nicht auffinden können. — Der Vf. lieſs 225 kg gerösteten und gemahlenen Santoskaffee mit gespanntem Dampf destillieren, das Destillat mit Ä. erschöpfen und den Ä. dann in einer Kupferblase verdampfen. 150 kg Kaffee ergaben so 83,5 g eines braunen, intensiv nach Kaffee riechenden Öles der $D^{16}{}_0$. 1,0844, das 3,1 % N enthielt. — Als der gespannte Dampf durch eine einfache Wasserdestillation ersetzt wurde, lieferten 50 kg Kaffee nur 11,1 g Öl. — Unter gewöhnlichem Druck ging die Hauptmenge des Öles als wasserhelle, stark sauer reagierende Fl. bei 150—190° über, dann trat Zers. ein; die Dämpfe färbten einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv blaugrün. — 36 g Kaffeeöl, in 75 ccm Ä. gel., wurden mit 75 ccm 10%iger Sodalsg. ausgeschüttelt, hierbei gingen in das Alkali kleine Mengen *Essigsäure* und erhebliche Quantitäten einer *Valeriansäure* über, in welcher, nach dem Verh. der S. und ihrer Salze und den Ergebnissen der Oxydation, *Methyläthylessigsäure*, $(CH_3)(C_2H_5)CH \cdot COOH$, vorliegen dürfte. — Der Gesamtsäuregehalt des Öles betrug etwa 40%. — Die Sodalsg. wurde mit Ä. ausgeschüttelt und das Extrakt mit dem Rückstand aus der von S. befreiten äth. Lsg. vereinigt. Das so gewonnene neutrale Öl ging unter 9,5 mm Druck bei 68—73° zu 43,0%, bei 73—86° zu 16,1%, bei 86—102° zu 9,6% und bei 102—130° zu 19,1% über; im Rückstand blieben 12,2%. Die erste Fraktion zeigte die blaugrüne Fichtenspanrk. sehr intensiv; sie bestand im wesentlichen aus *Furfuralkohol*, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot OH$, Kp_{760}. 169—171°; reduziert gelinde erwärmte amoniakal. Ag-Lsg.; wird von $KMnO_4$ zu Brenzschleimsäure oxydiert. — Zur Identifizierung dieses A. ist der im folgenden Ref. näher beschriebene Diphenylcarbaminsäureester, $C_{18}H_{15}O_3N$ (hellgelbe Nadeln aus A. oder Lg.; F. 97,5°) besonders geeignet. — Da auch die höhersd. Fraktionen des neutralen Kaffeeöles noch Furfuralkohol enthalten, so dürfte die Menge desselben im Kaffeeöl mehr als 50% betragen; vermutlich ist der in den Kaffeebohnen enthaltene Zucker oder aber die Holzfaser als das Material anzusehen, aus welchem sich dieser A. gebildet hat. — Die Fraktion I enthielt, neben Furfuralkohol auch etwas *Furfurol*, $C_4H_3O \cdot CHO$. — Die Fraktionen II und III erwiesen sich als hellgelbe, beim Stehen sich leicht bräunende Öle, welche mit Sublimat krystallinische Ndd. gaben. Besonders in Fraktion III tritt der spezifische Kaffeegeruch deutlich hervor; dieselbe enthielt, mittels Natronlauge vom Phenolen befreit, 9,71% N und gab kleine Mengen eines wasserhellen Öles vom Kp_{18}·93°, welches in viel k. W. l. ist und dem W. kaffeeartigen Geruch und Geschmack verleiht. Die N-haltige Verb. ist gegen SS. äuſserst empfindlich; leitet man HCl-Gas in ihre äth. Lsg., so zers. sie

sich sofort unter Braunfärbung und B. einer flüchtigen, pyridinartig riechenden Base. — Aus der Natronlauge wurden die Phenole durch CO_2 als gelbbraunes, guajakolartig riechendes Öl abgeschieden, dessen alkal. Lsg. mit Diazobenzol einen gelbroten Azofarbstoff lieferte. Von $FeCl_3$ wurde die alkohol. Lsg. des Öles erst grünlich, dann tief dunkel gefärbt. — Auch die Fraktion IV besteht zum gröfsten Teil aus Phenolen, welche einen kreosotartigen Geruch zeigen. — Auf den Gehalt von derartigen Phenolen dürften die antiseptischen Wirkungen zurückzuführen sein, welche den Röstprodd. des Kaffees eigen sind (vgl. Rabuteau, C. r. d. l'Acad. des sciences **71**. 733). — Für die B. des Kaffeearomas ist es von Interesse, dafs man beim Erhitzen einer Mischung aus gleichen Teilen Kaffeegerbsäure (Rochleder, Liebig's Ann. **59**. 300), Rohrzucker und Caffeïn einen unverkennbaren Kaffeegeruch wahrnimmt. Zucker und Caffeïn allein entwickeln keinen ähnlichen Geruch; Zucker und Kaffeegerbsäure verbreiten beim Erhitzen einen brenzlichen, kaffeeartigen Geruch, das feine Kaffeearoma tritt jedoch erst nach Zugabe von Caffeïn auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1846—54. 24/5. [9/5.] Privatlab. Halle a. S.) Stelzner.

Ernst Erdmann, *Zur Charakteristik des Furfuralkohols*. Zur Darst. des noch nicht sehr genau untersuchten A. löst man 100 g mit A. gereinigtes Ätznatron in 200 ccm W., stellt die Lsg. in Eiswasser und läfst, sobald die Temperatur auf 35° gesunken ist, 200 ccm frisch destilliertes *Furfurol* unter stetem Rühren innerhalb 20 Minuten eintropfen; die sich auf 40—50° erwärmende Fl. erstarrt alsbald infolge Ausscheidung von brenzschleimsaurem Na zum Brei. Man entfernt dann das Gefäfs aus dem Eiswasser, rührt noch $^1/_4$ Stunde, giebt 150 ccm W. hinzu, sättigt mit CO_2 und destilliert mit Wasserdampf, nachdem man den Kolben in ein 145° h. Ölbad getaucht hat. Aus den 1500 ccm Destillat scheidet man mittels K-Carbonat die Hauptmenge des Furfuralkohols ab u. äthert den Rest aus. Das Rohöl (127 g) wird mit $NaHSO_3$-Lsg. geschüttelt, die obere Schicht mit K_2CO_3 getrocknet u. bei 18 mm Druck fraktioniert. Bei 80° geht dann der *Furfuralkohol*, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot OH$ (103 g), als wasserhelle, schwach, aber charakteristisch riechende Fl. von bitterem Geschmack, über. Kp_{18}. 68—69°; Kp_{758}. 170—171°; D^{20}_{20}. 1,1351; in trockenem, reinem Zustand unverändert haltbar; mit W. in jedem Verhältnis mischbar; die Lsg. verändert sich jedoch bald, wobei eine in W. unl. Verb., vermutlich ein ungesättigter Aldehyd mit offener Kette, entsteht. Unsers. Furfuralkohol färbt sich nicht mit Anilinacetat; von SS. wird er leicht verharzt; ammoniakalische Ag-Lsg. reduziert er beim Erwärmen, $KMnO_4$-Lsg. augenblicklich schon in der Kälte unter B. von Brenzschleimsäure. — Die Angabe von Schiff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2154), dafs Furfuralkohol in wss. Lsg. mit Anilin eine *Verb.* $C_{11}H_{11}ON$ liefert, welche mit Anilinchlorhydrat rotgrüne Krystallschuppen bildet, kann der Vf. nicht bestätigen. — Für den qualitativen Nachweis des Furfuralkohols ist die blaugrüne, sehr charakteristische u. empfindliche Färbung besonders geeignet, welche ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan zeigt, sobald man ihn in den Dampf oder eine wss. Lsg. des A. eintaucht (vgl. das voranstehende Ref.). — Der Vf. hat bereits bei der Diskussion der Aldehydnatur des Lignins (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1218; C. **99**. I. 1247) darauf hingewiesen, dafs solche Substanzen, welche auf Fichtenholz reagieren, mit Aldehyden bei Ggw. von Salzsäure ebenfalls Farbenrkk. zu zeigen pflegen. So giebt auch der Furfuralkohol mit den verschiedensten Aldehyden bei Ggw. von etwas Salzsäure dunkelgrüne Färbungen; besonders empfindlich ist die Rk. mit Benzaldehyd; mit Acetaldehyd entsteht eine grasgrüne, bei gelindem Erwärmen der Mischung fast schwarzgrün werdende Färbung; Formaldehyd giebt eine gelbgrüne, dichroitische Färbung. Die so entstehenden grünen Farbstoffe sind vielleicht den Chlorophyllfarbstoffen verwandt. — Versetzt man *Furfurol* mit einem Tropfen Salzsäure und fügt eine Spur Furfuralkohol hinzu, so beobachtet man eine intensiv blauviolette, bald nigrosinartig

werdende Färbung. — Der Furfuralkohol besitzt in beträchtlichem Maſse toxische Eigenschaften; beim Menschen verursachen 0,6—1 g Zunahme der Atemfrequenz; bringt man Kaninchen 0,5—0,6 g Furfuralkohol pro kg Körpergewicht per os oder subcutan bei, so gehen die Tiere infolge von Respirationslähmung zu Grunde. Obwohl aus dem A. im Organismus Brenzschleimsäure gebildet wird, handelt es sich hierbei nicht um eine Säurewirkung, denn gleichzeitige Gaben von Na-Carbonat blieben ohne Einfluſs auf den letalen Ausgang der Vergiftung.

Zum sicheren Nachweis des Furfuralkohols ist der schon im voranstehenden Ref. erwähnte *Diphenylcarbaminsäurefurfurylester*, $(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_4H_3O$, besonders geeignet. Erhitzt man 5 g des A., 11,5 g Diphenylharnstoffchlorid u. 6,5 g Pyridin 1 Stunde, so bildet sich eine rote Schmelze, die man in h. W. einträgt u. aus 50 ccm h. A. umkrystallisiert. Glänzende, gelbliche Nadeln; F. 97,5—98°; ll. in AA., Bzl., Chlf., etwas schwerer in Ä.; 1 l sd. Lg. l. 23 g der Substanz; wird beim Erwärmen mit alkoh. Kali leicht gespalten; die Lsg. in konz. Schwefelsäure zeigt auf Zusatz von Nitrit die indigoblaue Diphenylaminrk. — Unverd. Harnstoffchlorid, nach Gattermann (Liebig's Ann. **244**. 30) durch Überleiten von Phosgen über auf 400° erhitzten Salmiak bereitet, verharzt den Furfuralkohol in heftiger Rk.; in wasserfreiem Ä. ist dagegen der *Carbaminsäurefurfurylester*, $NH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_4H_3O$, leicht erhältlich; sehr feine Nadeln aus Lg.; Blättchen aus Lg. + Bzl.; F. 50°; sll. in AA., Chlf., Bzl.; wl. in Lg. — Als Nebenprod. entsteht in sehr geringer Menge eine in Ä. wl., aus A. in Aggregaten auskrystallisierende Substanz, welche bei 170° unter Zers. schm. und wahrscheinlich Allophansäurefurfurylester ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1855—62. 24/5. [9/5.]. Privatlab. Halle a/S.) Stelzner.

Bouchetal de La Roche, *Über einige Piperidinphenylurethane.* Vf. hat nach dem von Cazeneuve u. Moreau (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 80; C. **98**. I. 257) angegebenen Verfahren eine Reihe von Phenylurethanen des Piperidins dargestellt. *Piperidin-o-chlorphenylurethan*, $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot O^1C_6H_4Cl^2$, aus Piperidin (2 Mol.) und o-Chlorphenylcarbonat (1 Mol.), farblose Oktaeder (aus A.), F. 119°, Kp_{373}. 148—149°; unl. in W., l. in A. — *Piperidin-p-chlorphenylurethan*, $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot O^1C_6H_4Cl^4$, aus Piperidin (2 Mol.) und p-Chlorphenylcarbonat (1 Mol.), Krystalle (aus A.), F. 65°, Kp_{25}. 218—219°, Kp. ca. 284—285° unter Zers.; l. in W., ll. in A., Ä., CS_2. — *Piperidinpentachlorphenylurethan*, $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot OC_6Cl_5$, aus 27,7 g Pentachlorphenylcarbonat und 8 g Piperidin, glänzende, weiſse Krystalle (aus sd. Bzl.), F. 123°, Kp_{11}. 259°; wl. in A., zl. in Bzl. — *Piperidin-o-kresylurethan*, $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot O^1C_6H_4(CH_3)^2$, aus Piperidin (2 Mol.) und o-Kresolcarbonat (1 Mol.), weiſse Prismen, F. 32°, Kp_{17}. 193°, Kp. 310° unter Zers.; sll. in organischen Lösungsmitteln. — *Piperidin-m-kresylurethan*, $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot O^1C_6H_4(CH_3)^3$, aus 27,7 g m-Kresolcarbonat und 17 g Piperidin, Krystalle (aus A.), F. 64°, $Kp_{10,7}$. 195°, l. in A., Ä., Chlf. — *Piperidin-p-kresylurethan*, $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot O^1C_6H_4(CH_3)^4$, aus Piperidin (2 Mol.) und p-Kresolcarbonat (1 Mol.), weiſse Nadeln, F. 85°, Kp_{15}. 201°, Kp. 320° unter geringer Zers.; l. in A. — *Piperidineugenylurethan*, $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot OC_6H_3(OCH_3)CH_2\cdot CH:CH_2$, aus 17,7 g Kohlensäureeugenylester u. 8 g Piperidin, weiſse Plättchen (aus A.), F. 93,5—94°, Kp_{18}. 239°. — *Piperidinthymylurethan*, $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot OC_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$, aus Thymolcarbonat (1 Mol.) und Piperidin (2 Mol.), gelbe, nicht krystallisierende Fl., die im Vakuum bei 204—206° sd. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 451—53. 20/5. Lab. v. Cazeneuve.) Henle.

Martin Freund u. **Georg Wulff**, *Zur Kenntnis des Cotarnins.* Bei der Oxydation des Hydrastinins, $CH_2O_2:C_6H_2(CHO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$, mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. entsteht nach Freund (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 456) Oxyhydrastinin (I.); es war demnach zu erwarten, daſs das dem Hydrastinin so nahe verwandte *Cotarnin* (vergl. das folgende Referat) sich analog verhalten würde. — Als zu einer

Suspension von 6 g des Alkaloids in 250 ccm W. innerhalb 6 Stdn. eine Lsg. von 19 g $KMnO_4$ in 1 l W. zutropfte und das Filtrat vom Braunstein mit Salzsäure versetzt wurde, schied sich das *Methylimid der Roser'schen Cotarnsäure* (II.) ab (9% des Alkaloids; Krystalle aus A.; F. 205—206°; swl. in W.), während aus der Lsg. sehr kleine Mengen cotarnsaures Kalium und 20—22% *Oxycotarnin* (III.) isoliert

$$\text{I. } CH_2O_2 : C_6H_2{<}\begin{matrix} CO—N{\cdot}CH_3 \\ CH_2—CH_2 \end{matrix} \qquad \text{II. } \begin{matrix} CH_3O \\ CH_2O_2 \end{matrix}{>}C_6H{<}\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}{>}N{\cdot}CH_3$$

$$\text{III. } \begin{matrix} CH_3O \\ CH_2O_2 \end{matrix}{>}C_6H{<}\begin{matrix} CO—N{\cdot}CH_3 \\ CH_2—CH_2 \end{matrix} \qquad \text{IV. } \begin{matrix} CH_3O \\ CH_2O_2 \end{matrix}{>}C_6Br{<}\begin{matrix} CO—N{\cdot}CH_3 \\ CH_2—CH_2 \end{matrix}$$

werden konnten. Prismen mit $1 H_2O$ aus alkoholhaltigem W.; schm. wasserfrei bei 108°; all. in A., Chlf.; ll. in W., Bzl., schwerer in Ä., am schwersten in Lg.; verändert sich beim Kochen mit Salzsäure oder Essigsäureanhydrid nicht. — Au-Salz. F. 160°. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{13}O_4N)_2H_2PtCl_6$. Orange, rechtwinkelige Tafeln; F. 179 bis 180°. — *Oxybromcotarnin* (IV.), mittels Bromwasser dargestellt; silberglänzende Nädelchen; F. 125—126°; wl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1737—39. 24/5. [29/4.] Lab. d. Physikal. Vereins zu Frankfurt a/M.) STELZNER.

Martin Freund und **Paul Bamberg**, *Zur Kenntnis des Cotarnins.* Das Cyanhydrocotarninmethyljodid (I.; FREUND, PREUSS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 380; C. **1900**. I. 610) nimmt bei der Einw. von verd. Alkali 1 Mol. H_2O auf und geht in das Carbonamid (II.) über; beim Erhitzen mit konz. Alkali verliert letzteres HJ und liefert die ungesättigte tertiäre Base (III.), deren Jodmethylat beim Kochen mit

$$\text{I. } \begin{matrix} CH_3O \\ CH_2O_2 \end{matrix}{>}C_6H{<}\begin{matrix} CH(CN)—N(CH_3)_2J \\ CH_2——CH_2 \end{matrix} \qquad \text{II. } C_8H_6O_3{<}\begin{matrix} CH(CO{\cdot}NH_2)—N(CH_3)_2J \\ CH_2——CH_2 \end{matrix}$$

$$\text{III. } C_8H_6O_3{<}\begin{matrix} CH(CO{\cdot}NH_2)—N(CH_3)_2 \\ CH{=\!=}CH_2 \end{matrix}$$

Alkali Trimethylamin abspaltet. — Als behufs Verseifung der $CO{\cdot}NH_2$-Gruppe die Base III. mit wss. Salzsäure erhitzt wurde, entstand eine Verbindung $C_{14}H_{17}O_5N$, welche sich als Lakton einer Oxyaminosäure (IV.) erwies und mithin Formel V. besitzen mufs:

$$C_8H_6O_3{<}\begin{matrix} CH[N(CH_3)_2]{\cdot}CO{\cdot}NH_2 \\ CH{=\!=}CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \text{IV. } C_8H_6O_3{<}\begin{matrix} CH[N(CH_3)_2]{\cdot}COOH \\ CH(OH)——CH_3 \end{matrix}$$

$$\longrightarrow \text{V. } C_8H_6O_3{<}\begin{matrix} CH[N(CH_3)_2]—CO \\ CH(CH_3)——O \end{matrix}.$$

Beim Erhitzen mit absolut-alkoh. Salzsäure unter Druck spaltet das Carbonamid II. CO_2 und NH_3 ab und liefert eine Base $C_{13}H_{17}O_3N$ (VI.). — Beim Erwärmen mit Schwefelammonium addiert das Cyanhydrocotarninjodmethylat H_2S; es entsteht das Thioamid (VII.), aus welchem durch Behandeln mit Kali die zugehörige

$$\text{VI. } C_8H_6O_3{<}\begin{matrix} CH_2{\cdot}N(CH_3)_2 \\ CH{=\!=}CH_2 \end{matrix} \qquad \text{VII. } C_8H_6O_3{<}\begin{matrix} CH(CS{\cdot}NH_2){\cdot}N(CH_3)_2J \\ CH_2——CH_2 \end{matrix}$$

Ammoniumbase $C_{14}H_{20}O_4N_2S$ erhältlich ist. — Aus Cotarnin, resp. Bromcotarnin u. Methylalkohol hat ROSER (LIEBIG's Ann. **272**. 224) zwei Verbb. gewonnen, denen er die Formeln VIII. und IX. zuwies. Die eingehendere Unters. der aus Cotarnin

$$\text{VIII. } C_8H_6O_3{<}\begin{matrix} CH(OCH_3){\cdot}N{\cdot}CH_3 \\ CH_2——CH_2 \end{matrix} \qquad \text{IX. } C_8H_5O_3Br{<}\begin{matrix} CH(OCH_3)—N{\cdot}CH_3 \\ CH_2——CH_2 \end{matrix}$$

und Äthylalkohol, resp. -merkaptan sich bildenden analogen Additionsprodd. liefs jedoch erkennen, dafs es sich hier, ähnlich wie beim Cotarnincyanid (X. und XI.)

X. $C_8H_6O_3<^{CH(CN)-N\cdot CH_3}_{CH_2 - - - - CH_2}$ XI. $C_8H_6O_3<^{CH=N(CH_3)\cdot CN}_{CH_2-CH_2}$

um „Pseudosalze" handelt (HANTZSCH, KALB, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3131; **33**. 2201; C. **1900**. I. 112; II. 483); für das OC_2H_5-, resp. SC_2H_5-Derivat in fester Form wären demnach Formel XII. und XIV. anzunehmen, während in den wss. u. alkoh. Lsgg. partielle Isomerisation zu den Ammoniumsalzen XIII. u. XV. erfolgen dürfte.

XII. $C_8H_6O_3<^{CH(OC_2H_5)-N\cdot CH_3}_{CH_2 - - - - CH_2}$ XIII. $C_8H_6O_3<^{CH=N(CH_3)(OC_2H_5)}_{CH_2-CH_2}$

XIV. $C_8H_6O_3<^{CH(SC_2H_5)-N\cdot CH_3}_{CH_2 - - - - CH_2}$ XV. $C_8H_6O_3<^{CH=N(CH_3)(SC_2H_5)}_{CH_2-CH_2}$

Suspendiert man *Cyancotarninjodmethylat* (I.) in W., fügt einige Tropfen 10%ig. Natronlauge hinzu und erwärmt 1/4 Stunde gelinde, so bildet sich das *Jodmethylat des Hydrocotarnincarbonamids* (II.); glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 235°. — Die durch Abspaltung von HJ aus letzterem entstehende *Base* $C_{14}H_{18}O_4N_2$ (III.) stellt man am bequemsten durch Lösen von 5 g Cyanhydrocotarninjodmethylat in 10 ccm 10%iger Kalilauge, Zufügen von 15 ccm 30%ig. Lauge und kurzes Kochen dar; nadelförmige Aggregate aus verd. A.; F. 182°; besitzt basische Eigenschaften. — Chlorhydrat. Wasserhaltige Krystalle vom F. 131° aus W.; das aus Essigester + etwas Methylalkohol umkrystallisierte und bei 105° getrocknete Salz schmilzt bei 207—208°. — Bromhydrat. Schm. wasserhaltig bei 121°, wasserfrei bei 184°. — Bromwasser fällt aus der salzsauren Lsg. der Base ein citronengelbes Perbromid. — Die Lsg. des Sulfats entfärbt $KMnO_4$ momentan. — Jodmethylat, $C_{15}H_{21}O_4N_2J$. Krystalle aus W.; F. 195°; spaltet beim Kochen mit 15%ig. Kalilauge Trimethylamin ab. — Kocht man 3 g der Base $C_{14}H_{18}O_4N_2$ mit 30 ccm gesättigter alkoh. Salzsäure + 15 ccm W. 5—10 Min., filtriert vom ausfallenden Salmiak ab, neutralisiert die freie Säure gröfstenteils und fügt KJ-Lsg. hinzu, so krystallisiert das Jodhydrat, $C_{14}H_{16}O_5NJ$, des *Laktons* (V.) aus; Krystalle aus W.; F. 168°. — Das freie Lakton schm. bei 75—78°, ist in W. unlöslich und spaltet sich beim Kochen mit Alkali zur *Oxysäure* $C_{14}H_{19}O_6N$ (IV.), auf. Krystalle aus sehr wenig W.; F. 207°; besitzt sowohl basische als auch saure Eigenschaften; liefert beim Erwärmen mit Salzsäure das Lakton zurück. — Durch mehrstündiges Erhitzen des Carbonamids (III.) mit alkoholischer Salzsäure gewinnt man die *Base* VI., deren Jodhydrat $C_{13}H_{18}O_3NJ$ bei 229—230° schm. und sich als verschieden vom Hydrocotarninjodmethylat erwies. — Kocht man Cyancotarninjodmethylat einige Minuten mit Schwefelammonium, so bildet sich das *Hydrocotarninthiocarbonamidjodmethylat* (VII.); citronengelbe, kurze, derbe Prismen oder glänzende, lange Nadeln aus W.; F. 203°; spaltet bei längerem Kochen mit Kalilauge HJ und H_2S ab und geht in die Base (III.) über. — Verd. wss. Na-Sulfhydratlsgg. wirken auf Cyancotarninjodmethylat ebenso wie verd. Natronlauge ein, d. h. erzeugen das Carbonamid (II.). — Auf Zusatz von Natronlauge zu einer Suspension des Jodids (VII.) in W. scheidet sich die sehr starke *Ammoniumbase* $C_{14}H_{20}O_4N_2S$, in perlmutterglänzenden Blättchen vom F. 135° ab. Die Krystalle enthalten 2 Mol. H_2O; sie werden schon im Vakuum wasserfrei und schmelzen dann bei 141—142°; auch bei längerem Erwärmen auf nur 80° beginnen sie, sich zu zers. — *Äthylmerkaptohydrocotarnin* (XIV. und XV.) wird durch Zufügen von Äthylmerkaptan zu einer äth. Suspension des Cotarnins erhalten; gelblichweifs; F. 55°; unl. in W., sonst ll.; äufserst säureempfindlich. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{22}O_3NJS$. Krystalle mit $1H_2O$ aus W., die unscharf bei 75—80° schm.; das bei 60—90° getrocknete

Prod. sintert bei 95°, ist aber erst bei 110° völlig geschm. — Zur Darst. von *Äthoxyhydrocotarnin* (XII. oder XIII.) läfst man eine in der Kälte bereitete Lsg. von Cotarnin in ganz absolutem A. im Vakuum eindunsten; grofse, prismatische Krystalle, die bei 75° sintern, bei 84° schm. und sich bei etwa 125° zers.; ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton, schwerer in Methylalkohol; wl. in Ä.; verliert leicht A. u. geht in *Cotarnin* über; beim Erwärmen mit Jodmethyl liefert es das zugehörige, schon von Roser beschriebene Jodmethylat vom F. 168°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1739—54. 24/5. [29/4.] Chem. Lab. d. Physikal. Vereins zu Frankfurt a. M.) Stelzner.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Eschenbrenner, *Über eine neue Art der Beschickung von Oxydationsbetten bei dem biologischen Klärverfahren in England.* Um bei dem Oxydationsverf. (intermittierende Beschickung von Koksfiltern) die Einw. der Luft auf die Schmutzwässer kontinuierlich herbeizuführen, verwendet Candy sog. „Automatic revolving sprinkler". Vf. hat in England das Verf. beobachtet und schreibt demselben folgende Vorteile zu: 1. Die Verwendung der Candy'schen Berieseler steigert die Leistungsfähigkeit des biologischen Verf. auf das 3—5-fache der gewöhnlichen Kontaktbetten. — 2. Der Reinigungseffekt ist sowohl bezüglich des freien als auch des organ. gebundenen NH_3 und in bakteriologischer Hinsicht bedeutend höher als bei den letzteren, u. 3. übersteigt auch der Gehalt des Abwassers an gelöstem O denjenigen des Abflusses von Kontaktbetten bedeutend. Wird gleichzeitig zur Füllung der Betten Polarit (ein im wesentlichen aus Eisenoxyd hergestelltes Präparat) verwendet, so soll der bakteriologische Reinigungsgrad ein sehr hoher werden. Die Candy'schen Berieseler vermindern die räumliche Ausdehnung der Kläranlage und erfordern geringe Betriebskosten.

Bei dem neuen Verf. wird das Schmutzwasser über das ganze Oxydationsbett gleichmäfsig verteilt; der „Sprinkler" arbeitet ohne Unterbrechung derart, dafs der in 3 Min. ankommende Zuflufs in 1 Min. sich auf das Bett ergiefst. Die Dauer der normal 3 Min. währenden Unterbrechung ändert sich, der Gröfse des Zuflusses entsprechend, automatisch. Das Oxydationsbett ist unempfindlich gegen niedrige Kältegrade (bis zu —12°). Der Berieseler besteht aus 2 oder 4 horizontal um eine vertikale Mittelaxe gelagerten, nach einer Seite hin mit Löchern versehenen Metallröhren, welche mit einem in der Mitte des kreisrunden Bettes befindlichen Behälter verbunden sind. Dieser ist auf einem Kugellager beweglich angebracht. Das Schmutzwasser strömt in den mittleren Behälter u. von da in die horizontalen Arme des Berieselers ein; durch die in letzteren enthaltenen Löcher strömt die Fl. aus, wodurch die Vorrichtung, wie beim Wasserrad, in rotierende Bewegung gesetzt wird, so dafs das Schmutzwasser sich gleichmäfsig in Regenform über das Bett verteilt.

Die Berichte über das Verf., das in 9 englischen Städten eingeführt ist und für die Stadt Chester mit 70000 Seelen zur Einführung gelangen soll, lauten günstig. Hier sollen 20 Berieseler gebaut werden. Der Ablauf aus den „Sprinklerbetten" soll klar sein, nicht in Fäulnis übergehen und eine grofse Menge Nitrate enthalten, was ja für die darin vor sich gehenden Nitrifikationsprozesse zeugen würde. (Techn. Gemeindebl. 5. 1—3. Oberlahnstein.) Proskauer.

Carlo Formenti, *Über die Geruchlosmachung von Chlor.* Bei Arbeiten über orientalische „Baticks", Verss., diese Stoffe zu imitieren — wobei übrigens gegenüber den benutzten ätzenden Lsgg. Aluminium sich besonders widerstandsfähig zeigte —, fand Vf., dafs sich frisch bereitete wss. Lsgg. von gasförmigem Chlor leicht u. vollständig ohne Veränderung ihrer chemischen Eigenschaften mittels *Lavendelöl* (bezogen von

Schimmel & Co.) geruchlos machen lassen. Für 200 g bei 4° gesättigtem Chlorw. genügten z. B. 2—3 Tropfen des Lavendelöls. Auch für technische chlorhaltige Produkte, wie Eau de Javelle etc., sowie für andere Zwecke, z. B. Methylsalicylat, eignet sich das Lavendelöl als Desodorierungsmittel. (Boll. Chim. Farm. **41**. 336. Mai. [April.] Mailand.) Roth.

J. Wauters, *Über anormale Milch.* Vf. hat Juli 1901 eine anormale Abendmilch von zehn Kühen zu beobachten Gelegenheit gehabt. Die Stallproben ergaben die in der Tabelle mitgeteilten Daten. Kuh Nr. 1 hatte am 27/4. 1901, Kuh Nr. 2 im Dezember 1900 gekalbt. Die Kühe holländischer Rasse waren im freien Weidegange gefüttert.

	Mischmilch von zehn Kühen	Kuh Nr. 1			Kuh Nr. 2	
		Abendmilch 22/7. 1901	Morgen- Milch Ende Juli	Abend- Milch Ende Juli	Morgen- Milch Ende Juli	Abend- Milch Ende Juli
D^{15}	1,0302	1,0202	1,0241	1,0269	1,0258	1,0232
Fett	2,150 %	1,319 %	2,575 %	1,760 %	2,965 %	1,250 %
Asche	0,735 „	0,915 „	0,875 „	0,830 „	0,975 „	1,000 „
Caseïn und Milchzucker als Diff.	7,685 „	4,115 „	6,760 „	5,320 „	7,110 „	5,190 „
Trockensubstanz	10,570 „	6,350 „	10,210 „	7,910 „	11,050 „	7,440 „
„ fettfrei	8,420 „	5,031 „	7,635 „	6,150 „	8,085 „	6,190 „

Die tierärztliche Unters. der Kühe liefs keinerlei Krankheitssymptome erkennen. Bei den Proben ist die normale Höhe des Aschengehaltes besonders bemerkenswert, weshalb vor Beanstandung einer Milch die Asche stets bestimmt werden sollte. Wie aber eine Anreicherung an Fett mit einer gewissen Erniedrigung der Asche Hand in Hand geht, so erhöht sich umgekehrt der Salzgehalt in entrahmter Milch. Vf. hat bei 3—4 % Fettgehalt noch niemals einen unter 0,7 % in 100 ccm Milch betragenden Aschengehalt gefunden. (Bulletin de l'association belge des Chimistes **16**. 106—9. Februar. [16/10. 1901.*].) Woy.

A. Kickton, *Über Butteruntersuchung.* Wenn bei einem Butterfette die Furfurolprobe auf Sesamöl, sowie die Halphen'sche Rk. auf Baumwollsamenöl negativ ausfallen, so darf man im allgemeinen auch bei Reichert-Meissl'schen Zahlen bis zu 20 und noch darunter auf eine unverfälschte Butter schliefsen. Die Prüfung auf Cholesterinkrystalle giebt alsdann eine weitere Bestätigung. Bei Butter, welche aus dem Auslande eingeführt wird, leistet die Halphen'sche Rk. auf Cottonöl gute Dienste, da dieses Öl den gröfsten Teil des bei der Margarinefabrikation verwendeten Pflanzenöles ausmacht. Auch hier ist die Krystallform des unverseifbaren Fettanteils ausschlaggebend. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **5**. 458—59. 15/5.) Woy.

Georg Barth, *Zur Prüfung des Mehles auf Backfähigkeit.* Der von Sellnick zur Prüfung der Backfähigkeit eines Mehles konstruierte Backapp. Artopton liefs bei der vergleichenden Unters. verschiedener Mehlproben die Qualitätsunterschiede nicht scharf genug hervortreten. Besondere Anhaltepunkte für die Beurteilung eines Mehles bietet die Bestimmung des Klebers in Verb. mit dem Wasserbindungsvermögen desselben. Die Glasigkeit des Weizens steht zur Backfähigkeit des daraus erzeugten Mehles in Beziehung, je glasiger ein Weizen ist, desto gröfser wird im allgemeinen die Backfähigkeit des daraus hergestellten Mehles sein. Daher verdient das Diaphanoskop von Ashton, von der Firma Wagner & Munz in München zu

beziehen, im Mühlenbetriebe noch größere Beachtung. Übereinstimmend mit der empirischen Beurteilung hat sich beim zunftmäßigen Backversuch die Überlegenheit des Saxonskaweizens und die Minderwertigkeit des englischen Rauhweizens herausgestellt, während Kern- und Frankenweizen in der Mitte stehen.

In sieben Mehlproben wurden ermittelt:

Bezeichnung des Weizens	Wasser. Prozente	Kleber: nafs. Prozente	Kleber: trocken. Prozente	Stickstoff. Prozente	Proteïn N × 6,25 Prozente	Wasserbindung des Klebers von 100 g Mehl. Gramme	In Prozenten des Proteïns: Kleber. Prozente	In Prozenten des Proteïns: Nichtkleber. Prozente
Fränkischer Weizen . .	14,54	27,0	8,84	1,43	8,93	19,2	98,99	1,01
Bayrischer Weizen . . .	13,31	28,8	9,10	1,54	9,62	19,7	94,59	5,41
Kern	14,23	21,0	8,68	1,43	8,93	12,3	97,20	2,80
Englischer Rauhweizen .	14,86	24,8	8,36	1,51	9,44	16,4	88,56	11,44
Saxonskaweizen	13,91	27,6	9,46	1,68	10,49	18,1	90,18	9,82
Rumänischer Weizen . .	13,77	24,3	8,20	1,38	8,61	16,1	95,24	4,76
Serbischer Weizen . . .	13,56	23,2	8,55	1,45	9,06	14,7	94,37	5,63

Hierbei ist der Kleber als Rohkleber, also inkl. Asche, Fett etc. gerechnet, während RITTHAUSEN, der im Mehl 78,3 % Stickstoff als Kleber und 24,7 % als andere Proteïnstoffe gefunden hat, seine Angaben anscheinend auf reinen Kleber bezogen hat. (Z. Untersch. Nahr.-Genufsm. **5**. 449—57. 15/5. Gärungschemisches Laboratorium der Technischen Hochschule in München.) WOY.

A. Beythien, *Zur Theeuntersuchung.* Vf. hat vor zwei Jahren einen Thee untersucht, der genau das gleiche Aussehen wie der von NESTLER (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **5**. 245; C. **1902**. I. 1073) beschriebene hatte. Der Thee hatte 9,27 % W., 31,69 % Extrakt, 8,04 % Asche, 1,74 % wasserl. Asche. Die Beurteilung nach dem Extraktgehalte versagte hier wieder vollständig, während sich nunmehr nach der NESTLER'schen Methode am Restmuster der Nachweis, dafs ein Teil der Blätter bereits extrahiert war, leicht führen liefs. Vf. empfiehlt die NESTLER'sche Probe als einfach und zuverlässig. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **5**. 457—58. 15/5. [März.] Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Dresden.) WOY.

A. Reinsch, *Bericht des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für die Zeit vom 1. April bis 31. Dezember 1900 und für das Jahr 1901.* (Vergl. C. **1900**. II. 774.) Im Berichtsjahr wurden 4475 Gegenstände untersucht, darunter 1601 Nahrungsmittel. *Rindfleisch* hatte einen unangenehmen Teergeschmack und -geruch. Es wurde ermittelt, dafs das gesamte Fleisch des betreffenden Schlachttieres diesen Geruch zeigte. Im Magen des Tieres fand sich ein faustgrofses Stück Teer. Das Tier hatte von einem in der Nähe seines Standortes befindlichen Gitter den frischen Teeranstrich abgeleckt, und hatte dieser Umstand genügt, dem gesamten Körperfleisch einen insbesondere beim Kochen auftretenden intensiven Teergeruch zu verleihen. Eine blutrote Auflagerung auf gehacktem Rindfleisch war durch den Bacillus prodigiosus verursacht. Eine vergleichende Unters. von LIEBIG's *Fleischextrakt* und dem Fleischextrakt Toril ergab entsprechend 16,94—28,47 % W., 21,05—27,56 % Asche, 3,22—18,4 % NaCl, 7,10—3,42 % P_2O_5, 9,47—6,46 % Gesamt-N, 0,98—0,94 % Albumosen-N, 0,35—0,17 % NH_3-N, Spuren Pepton, Albumin fehlt. Von 710 *Milch*proben wurden 123 = 17,3 % beanstandet, darunter 23 wegen Zusatz von Borax, bezw. Borsäure. Entrahmte Milch wird häufig mit einer stark alkal. wss. Lsg. eines gelben

Teerfarbstoffes aufgefärbt. *Käse* wurde wegen Kartoffelmehlgehaltes als verfälscht bezeichnet. Von 16 Proben Schweineschmalz enthielt eine Cottonöl, Jodzahl 71,04, innere Jodzahl 104,4 die Rkk. HALPHEN und WELMANNS stark positiv, ebenso die Phytosterinprobe. Diese als „Kunstspeisefett" eingekaufte Ware war als reines Schweineschmalz weiter verkauft worden.

Von 18 Proben *Selterswasser* enthielten drei geringe Mengen Kupfersalze. Von 63 *Rotwein*proben waren sieben künstlich mit Teerfarbstoff gefärbt. Ein *Wurmkuchen* hatte 0,023 g Santonin für jede Pastille. Ein *Geheimmittel* gegen Nervenleiden bestand aus 80 g Natriumdicarbonat, 10 g KBr, 10 g Cubebenpulver und ganz geringen Mengen Chinin und Eisen. (Bericht vom Vf.) WOY.

A. Reinsch, *Zum Nachweis der künstlichen Färbung von Wurst.* Noch einfacher als in der von SPÄTH empfohlenen Weise (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4.** 1020; C. **1902.** I. 134) lassen sich Teerfarbstoffe in Wurst durch Kapillarisieren aus der Salicylatlsg. isolieren. 30—50 g Wurst werden zerkleinert, mit ca. 150 ccm W. 2 bis 3 Stunden im Wasserbade erhitzt, wobei das Fett gröfstenteils schmilzt und an die Oberfläche des W. steigt. Nach Abkühlung der M. entfernt man das Fett mittels eines Löffels. Das auch bei Anwesenheit von Teerfarbstoffen garnicht oder doch nur sehr schwach gefärbte W., das erhebliche Mengen von den Extraktivstoffen der Fleischteile der Wurst enthält, wird abgegossen, die Wurstmasse 2—3 mal mit k. W. abgespült und dann mit 100 ccm 5%iger Natriumsalicylatlsg. 1—2 Stunden wieder im Wasserbade erhitzt. Hierauf wird die gefärbte Salicylatlsg. abfiltriert und in 2—3 ccm hoher Schicht in ein ca. 12 cm hohes Becherglas gebracht und in die Lsg. ein langer, 3—4 cm breiter Filtrierpapierstreifen, der am Rande des Becherglases scharf umgeknickt wird, hineingehängt. Nach 6—12 Stunden ist der Farbstoff in genügender Menge auf dem Papierstreifen fixiert und kann letzterer, ebenso wie der gefärbte Wollfaden, als Überführungsstück aufbewahrt werden. Das Verf. ist besonders bei Massenanalysen angebracht und auch bei Färbung mit Karmin anwendbar. (Sep. vom Vf. Chem. Untersuchungsamt der Stadt Altona.) WOY.

Analytische Chemie.

L. Vanino und **E. Seitter**, *Die Mafsflüssigkeiten und Urtitersubstanzen in der Litteratur.* Vff. wollen in erster Linie eine Übersicht bieten über das, was bisher über das Thema geschrieben worden ist, ferner werden genaue Vorschriften zur Darst. der Mafsfl. und Urtitersubstanzen gegeben und schliefslich in einer Tabelle die in 1 l Normallsg. enthaltenen Gramme Urtitersubstanz und die 0,1 g Urtitersubstanz entsprechenden Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n. Lsg. nebst Logarithmen zusammengestellt. (Z. anal. Ch. **41.** 141—218. Mai.) WOY.

L. L. de Koninck u. **J. Lebrun**, *Über die Reaktion zwischen Jodkalium und Quecksilberchlorid und ihre Anwendung in der Analyse.* Der 1832 von MAROZEAU zuerst angegebenen Methode zur mafsanalytischen Bestimmung von KJ mittels titrierter $HgCl_2$-Lsg. liegt folgende Rk. zu Grunde:

$$4KJ + HgCl_2 = 2KJ \cdot HgJ_2 + 2KCl.$$

Sobald alles KJ in $2KJ \cdot HgJ_2$ übergegangen ist, ruft ein weiterer Tropfen $HgCl_2$-Lsg. eine bleibende Trübung im Sinne der Gleichung:

$$2KJ \cdot HgJ_2 + HgCl_2 = 2HgJ_2 + 2KCl$$

hervor. — Nach einer von DE KONINCK gegebenen allgemeinen historischen Übersicht über die erwähnte Methode berichtet LEBRUN über die Ergebnisse seiner Unters.

in bezug auf den Einfluſs der Verdünnung, der Temperatur und der Ggw. fremder Salze, insbesondere von KCl und KBr, auf die Genauigkeit der Methode. Diese Ergebnisse werden von DE KONINCK am Schluſs wie folgt zusammengefaſst: Aus den Verss. von LEBRUN, sowie den älteren Beobachtungen von CARLES und LENZ geht hervor, daſs das oben genannte Verf. nicht die Genauigkeit besitzt, welche ihm von MAROZEAN, PERSONNE u. KASPAR zugeschrieben worden ist. Bei Abwesenheit von Cyaniden und einer merklichen Menge von Bromiden kann das Verf. jedoch genaue Resultate liefern, wenn man bei einer Temperatur zwischen 15 u. 20° arbeitet und als Lösungsmittel eine annähernd n. KCl-Lsg. u. als Titrierfl. eine $^1/_2$ n. $HgCl_2$-Lsg. verwendet. Eine Prüfung von fast chemisch reinem KJ, wie es in der Pharmazie gebraucht wird, ist auch in der Art ausführbar, daſs man mit gleichen Gewichtsmengen von reinem und dem zu untersuchenden KJ unter den gleichen Bedingungen hinsichtlich der Verdünnung u. Temperatur arbeitet. Es muſs in solchen Fällen lediglich der Titer der $HgCl_2$-Lsg. genau bekannt sein. (Bull. de l'Association Belge des chimistes **16**. 127—39. März. [13/2.*] Lüttich. Lab. f. analyt. Chem. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

V. Thomas, *Volumetrische Bestimmung der Jodide in Gegenwart von Chloriden und Bromiden.* Die kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 655; C. **1902**. I. 951) vom Vf. angegebene Methode zur volumetrischen Bestimmung des Thalliums läſst sich leicht in eine solche zur Bestimmung der Jodide umwandeln. In Ggw. eines Überschusses von Thallisalz fällt auf Zusatz von KJ kein Gemisch von TlJ und J aus, sondern es wird einfach J in Freiheit gesetzt, und die genügend verd. Fl. bleibt klar:

$$TlCl_3 + 2KJ = TlCl + 2KCl + J_2.$$

Man verjagt das J durch Kochen, wenn auſser den Jodiden nur Chloride vorhanden sind, oder durch Durchleiten von Luft, wenn gleichzeitig Bromide zugegen sind, u. bestimmt in der erkalteten Fl. das nicht in Rk. getretene Thallisalz. Geht man von einer bekannten Menge Thallichlorid aus, so ergiebt die Differenz die Menge des zu Thallochlorid reduzierten Thallisalzes und damit die Menge des vorhanden gewesenen Jodids. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1141—43. [20/5.*].)

DÜSTERBEHN.

Bruno Bardach, *Über Stukowenkow's Methode der quantitativen Quecksilberbestimmung im Harne.* Vf. hat die von MALKES (Chem.-Ztg. **24**. 816; C. **1900**. II. 990) beschriebene Methode von STUKOWENKOW auf ihre Genauigkeit nachgeprüft. Diese Methode kann hierbei nach Vf.'s hierbei gewonnenen Erfahrungen höchstens zu einer ganz groben, wenig verläſslichen Schätzung, aber keineswegs zu einer quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harne dienen. Ihr Hauptfehler liegt darin, daſs sehr merkliche Mengen Quecksilber sich der Albuminfällung entziehen, und groſse Kupferspiralen nötig sind, um das Quecksilber zu amalgamieren, wodurch wieder das Sublimieren des Quecksilbers als Jodid in einseitig geschlossenen Glasröhrchen sehr erschwert wird. (Z. anal. Ch. **41**. 232—35. Mai. Chem. bakteriol. Laboratorium von Dr. M. T. SCHNIRER und Dr. B. BARDACH in Wien) WOY.

E. Bindschedler, *Elektroanalyse des Quecksilbers.* Im Anschluſs an NEUMANN: „Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle", hat sich Vf. mit der Abscheidung von Hg aus $HgCl_2$ in schwefelsaurer und cyanalkal. Lsg. beschäftigt. Bei beiden Verff. waren die quantitativen Resultate meist unbefriedigend. Eine vollständige Abscheidung aus schwefelsaurer Lsg. wurde erst in 7 Stunden beobachtet (nicht 2—$2^1/_2$, wie von NEUMANN angegeben). Auch bei der Cyankaliummethode verlangte die Analyse längere Zeit; zudem ergab sie vielfach zu niedrige Werte, wobei auffälligerweise in dem restierenden Elektrolyten sich kein Hg nachweisen lieſs. Vf. führt den Fehlbetrag auf die Verflüchtigung von Hg zurück und

belegt dies durch entsprechende Verss.; z. B. zeigte eine mit Hg überzogene Platinschale, die so weit mit W. bedeckt war, daſs ein Rand von $^1/_2$ cm mit der Luft in Berührung war, nach einstündigem Stehen bei 60° einen Gewichtsverlust von 7 mg. Es ist darum zur Vermeidung von Verlusten nötig, das verdunstende W. successive zu ersetzen. So erklärt es sich auch, daſs bei niedrigen Stromstärken (0,03—0,1 Amp.), die nur eine geringe Erwärmung des Bades verursachen, die Resultate der KCN-Methode am genauesten sind. In schwefelsaurer Lsg. kann trotz hoher Stromstärke (0,5—1 Amp.) die Ausbeute quantitativ sein, da der niedrigen Klemmspannung wegen nur eine geringe Erwärmung stattfindet. (Z. f. Elektrochemie 8. 329—32. 29/5. [13/4.] Karlsruhe. Phys.-chem. Inst. d. techn. Hochsch.) Böttger.

R. G. van Name, *Die Bestimmung des Kupfers als Cuprorhodanid in Gegenwart von Wismut, Antimon, Zinn und Arsen.* (Z. anorg. Ch. **31**. 92—99. 16/5. Yale Univ. — C. **1902**. I. 832.) Bodländer.

F. M. Litterscheid, *Maſsanalytische Bestimmung des Kupfers mit Jodkalium.* Versetzt man eine zuvor mit SO_2 vermischte, neutrale oder schwach saure Kupferoxydsalzlsg. mit Jodkaliumlsg. in geringem Überschuſs, so wird das sich in Lsg. befindende Kupfer ohne Jodabscheidung völlig als Kupferjodür niedergeschlagen nach der Gleichung:

$$2CuSO_4 + 2KJ + SO_2 + 2H_2O = Cu_2J_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4.$$

Durch Messen der Menge KJ, welche unter den angegebenen Bedingungen zum Ausfällen des Kupfers als Cu_2J_2 verbraucht wird, läſst sich der Kupfergehalt ermitteln. Gleichfalls mit KJ fällbare Basen, Halogenwasserstoff und solche Körper, welche aus KJ Jod frei machen, müssen abwesend sein.

Man versetzt die möglichst konz. neutrale oder schwach saure Kupferoxydsalzlsg., die zur Erzielung gröſserer Genauigkeit nicht weniger als eine 0,1 g Cu entsprechende Menge Kupfersalz enthalten soll, im Meſskolben von 200—500 ccm Inhalt mit einigen Kubikzentimetern schwefliger S. und läſst einen nicht allzu groſsen Überschuſs an $^1/_{10}$ n.Jodkaliumlsg. hinzuflieſsen. Nach einer Stunde füllt man zur Marke, giebt zu einem aliquoten Teil des Filtrates oder der klar pipettierten Fl. einen Überschuſs von $^1/_{10}$ n. Silberlsg. und etwa 10 ccm verd. Salpetersäure zu und titriert den Silberüberschuſs nach Volhard mit $^1/_{10}$ n. Rhodanammonlsg. zurück. SO_2 stört nicht im geringsten. Vf. demonstriert seine Methode an Legierungen von Kupfer mit Silber, Wismut, Nickel, Zink, Blei und Zinn. (Z. anal. Ch. **41**. 219—27. Mai. [November 1901.] Marburg a. d. Lahn. Pharm. chem. Inst.) Woy.

O. Brunck, *Die elektrolytische Bestimmung des Wismuts.* Die quantitative elektrolytische Abscheidung des Wismuts aus seinen Lsgg. ist schwierig, weil das auf der Kathode niedergeschlagene Metall nicht festhaftet und andererseits Neigung zeigt, an der Anode als Superoxyd aufzutreten. Verschiedene Vorschläge, die zur Abstellung dieser Übelstände gemacht wurden, hat Wimmenauer (Z. anorg. Ch. **27**. 1; C. **1901**. I. 1066) mit negativem Erfolge nachgeprüft; er empfahl schlieſslich, in schwach salpetersaurer Lsg. unter Anwendung einer Maximalstromdichte von 0,1 Amp. auf 100 qcm bei 60—70° zu erhitzen und die Fl. während der ganzen Dauer der Elektrolyse durchzurühren. — Viel schneller kommt man zum Ziel, wenn man die gebräuchlichen Blechkathoden durch die Winkler'schen Drahtnetzkathoden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2192; C. **99**. II. 682) ersetzt und das Wismutmetall oder -salz nur in so viel Salpetersäure l., daſs sich beim Verd. der Lsg. auf 100 ccm kein basisches Salz abscheidet; man erhitzt die Fl. dann bis nahe zum Sieden und elektrolysiert mit einem Strom von 2 Volt, den man am besten einer Batterie nebeneinander geschalteter Akkumulatorzellen entnimmt. Die Stromdichte wird, wenn der

Elektrolyt in 100 ccm nicht mehr als 0,1 g Bi enthält, zu 0,5 Amp. oder auch mehr gewählt; sind nicht mehr als 0,05 g Bi gel., so geht man zweckmäßig nicht über 0,1 Amp. hinaus. Demnach erscheint es zweckmäßig, die Lsgg. nicht unnötig zu verd. Da die Abkühlung der Fl. mit dem Fortschreiten der Elektrolyse gleichen Schritt hält, so ist eine Regulierung des Stromes während der Rk. nicht erforderlich. Nach 2—3 Stunden ist die Abscheidung des Bi beendigt; man hebt dann, ohne den Strom zu unterbrechen, beide Elektroden samt dem Stativ aus der Fl. heraus und taucht sie schnell in ein Bechergläschen mit W. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1607; C. **1901**. II. 144); wegen der leichten Angreifbarkeit des Bi durch die S. muß man die Elektrolyse in dem zweiten Gefäß nach einiger Zeit fortsetzen. — Die gewonnenen Resultate waren sehr genau. — Bei Verwendung stärkerer Salpetersäure scheidet sich das Metall in spröden, leicht abbrechenden Nädelchen ab, auch tritt mitunter Superoxydbildung an der Anode ein. — Bei Ggw. von Schwefelsäure gelingt die Elektrolyse ebenfalls, doch braucht man in diesem Falle unnötig viel S., um die B. basischer Salze zu verhüten. — Verss., Wismut und Blei nebeneinander zu bestimmen oder Bi bei Ggw. kleiner Mengen Pb quantitativ abzuscheiden, schlugen fehl, weil das Bleisuperoxyd stets wismuthaltig ausfiel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1871—73. 24/5. [5/5.] Chem. Lab. der Kgl. Bergakad. Freiberg i. S.)

STELZNER.

Emil Zdarek, *Eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Thymols.* Die von KOPPESCHAAR (Z. anal. Ch. **15**. 233) zur Bestimmung des Phenols ausgearbeitete Brommethode ist in gleicher Weise zur Bestimmung des Thymols verwendbar. Vf. nimmt jedoch eine doppelt so starke Bromlsg. In einem Kölbchen mit eingeriebenem Stöpsel werden für je 0,1 g Thymol 20 ccm Bromsalzlsg. (3,571 g $NaBrO_3$ + 12,178 g NaBr : 1 l) und 4 ccm rauchende Salzsäure zugegeben, etwa 5 Minuten tüchtig geschüttelt, nach Zugabe von 10 ccm KJ-Lsg. (125 g KJ : 1 l) und Stärkelsg. sofort mit Natriumthiosulfatlsg. (9,76 g kryst. $Na_2S_2O_3$: 1 l) auf Farblosigkeit titriert. Es wird ein *Thymoltetrabromid* gebildet, welches bisher noch nicht erwähnt worden ist, aber nicht isoliert werden konnte, da es bei der Reinigung bis zur B. von Dibromthymol Brom abspaltet. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen ist das Tetrabromid jedoch beständig genug, um die Titration des Thymols mit genügender Genauigkeit zu ermöglichen. Bei Zugabe eines großen Überschusses Brom wurde ein zehnfach bromiertes Thymol erhalten, farblose Nadeln F. 71°. Wurde die stark nach Brom riechende ölige Mutterlauge mit Thiosulfatlsg. entfärbt, die resultierende Verb. bis zur vollständigen Klärung stehen gelassen, so wurde ein Bromid von 73,02 % Br, also ein Pentabromid erhalten.

Bei 15—20° löst sich ein Teil Thymol in 0,24—0,28 Gewichtsteilen 90—91 volumprozentigen A., in 0,22—0,26 Gewichtsteilen Ä. in 0,67—0,71 Gewichtsteilen Chlf. 1 g Thymol braucht bei 19,4° C. 1176,4 ccm W. zur Lsg. (Z. anal. Ch. **41**. 227—31. Mai. Univ.-Lab. f. medizinische Chemie in Wien.) WOY.

Adrian und Trillat, *Zusammensetzung und volumetrische Bestimmung des Natriummethylarsinats.* Zur volumetrischen Bestimmung des methylarsinsauren Natriums *(Arrhenals)*, welches nach den von den Vff. ausgeführten Analysen die Zus. $CH_3AsO(ONa)_2$ + $6H_2O$ besitzt, ist folgendes Verf. zu empfehlen: Man versetzt ein abgemessenes Volum der auf ihren Gehalt zu untersuchenden Lsg. mit überschüssiger $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg., verdünnt mit W., läßt absitzen, filtriert und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrats das überschüssig zugesetzte $AgNO_3$ durch Titrieren mit Rhodanammonium. Bei Ausrechnung des Resultats muß man auf die Löslichkeit des Ag-Methylarsinats Rücksicht nehmen, 50 ccm einer bei 15° gesättigten Lsg. dieses Salzes verbrauchen 0,004 g $CNSNH_4$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1231—32. 26/5.*)

HENLE.

E. Kröber und **C. Rimbach** (mitgeteilt von **B. Tollens.**) *Über die Bestimmung der Pentosen und Pentosane mittels Salzsäure-Destillation und Fällung des Furfurols durch Phloroglucin.* Die Dest. mit 12%iger Salzsäure, D. 1,06, geschieht in der üblichen, in König's Handbuch beschriebenen Weise mit Anwendung von Metallbädern und Nachgufs von Salzsäure, bis die rote Anilinacetatrk. der Dest. nicht mehr auftrat. Die Destillate werden mit einem Überschufs von Phloroglucin, das in 12%iger HCl gel. wird, versetzt, mit S. auf 400 ccm aufgefüllt, nach ca. 14 Stunden durch einen Goochtiegel filtriert und mit 150 ccm W. so ausgewaschen, dafs der Nd. mit Fl. bedeckt bleibt und nicht vorzeitig rissig wird. Man trocknet 4 Stunden in einem Wassertrockenschrank, läfst in einem Wägegläschen mit eingeschliffenem Deckel erkalten und wägt in diesem, da das Phloroglucid sehr hygroskopisch ist. In 150 ccm Waschfl. sind 0,0052 g Phloroglucid löslich. Man hat daher diese Menge als Konstante zu addieren. Eine von Kröber berechnete Tabelle giebt sofort die entsprechenden Mengen Furfurol, Arabinose, Xylose, Araban, Xylan, Pentose. Die Pentosanbestimmung ist jedoch nur eine konventionelle Methode, da z. B. Oxycellulose und Glucuronsäure ebenfalls Furfurol, Methylpentosan aber Methylfurfurol liefern, welch letzteres ebenfalls als Phloroglucid gefällt und berechnet wird. Die eben wiedergegebene Methode giebt aber gleichmäfsige Resultate. (Z. f. angew. Ch. **15**. 477—82. 20/5.) Woy.

E. Kröber und **C. Rimbach**, *Anwendung der Pentosan-Bestimmungsmethode auf verschiedene vegetabilische Stoffe und die Materialien der Papierfabrikation* (mitgeteilt durch **B. Tollens**). Nach der im vorst. Ref. beschriebenen Arbeitsweise lieferte Rohrzucker 1,15% Pentosan, Kartoffelstärke 0,84, schwedisches Filtrierpapier 1,45, Verbandswatte 1,55%, letztere nach der Weender-Rohfasermethode gereinigt 0,79% Pentosan. Holzgummi aus Weizenstroh und Buchenholz enthielten auf aschen- und wasserfreie Substanz berechnet 82—88% Pentosan, hier Xylan, daneben bleibt ein Rest Hexosan. Weitere Verss. zeigten, dafs in den nach König's Methode erhaltenen Rohfasern sehr wenig, in nach Henneberg's Methode erhaltenen mehr und in den nach Lebbin erhaltenen noch eine sehr grofse Menge Pentosan vorhanden ist.

Fichtenholz gab 11,62%, Buchenholz 25,91%, Guajakholz nach Harzextraktion 20,66% Pentosan als auf wasserfreie Substanz berechnete Mittelzahlen. Braunkohle gab teils nur Spuren, teils wie Steinkohle gar kein Phloroglucid. Oxycellulose aus Coniferenholz durch HNO_3 hergestellt gab 6,96%, aus Baumwolle mit Brom und $CaCO_3$ hergestellt 1,85% Furfurol. Auf Trocksubstanz berechnet gaben Pentosan: Ramalina polymorpha 3,57%, Hypnum 7,79%, Lycopodium clavatum 8,26%, Buchenblätter, abgestorben, vom November 15,70%, Eichenblätter, abgestorben, vom November 15,06, Daucus carota, abgestorbene Stengel, 21,34%, Rumex acetosella, abgestorbene Stengel 18,38%, Spargelwurzel Gefäfsbündel 44,11%, Parenchym 22,95%, Korkschicht 28,37%, Cocos butyracea, Gefäfsbündel 18,74%. Parenchym 13,15%, Baumfarn Alsophila pruinata Sklerenchym 2,08, Parenchym 5,47%, Samen von Arum maculatum 5,03%, Hollundermark 15,89%.

Die Pentosanbestimmung kann dazu dienen, um die Reinheit eines Papieres zu prüfen. Vgl. Kröber J. f. Landw. **49**. 7; C. **1901**. I. 1119. (Z. f. angew. Ch. **15**. 508—10. 27/5.) Woy.

Arthur Müller, *Zur Untersuchung von Leim und Gelatine.* Vf. berichtet über seine Verss., den Glutingehalt in Leim und Gelatine gewichtsanalytisch durch Fällung mit Tanninlsg. zu bestimmen. Als Lsgg. dienen je zu 1 l gelöst Chamäleon 5,7469 g, Oxalsäure 11,4573 g, Tannin 5 g, sowie eine 5%ige Lsg. von reinem Kalialaun, die kein Chamäleon verbrauchen darf. Die Titerstellung der Tanninlsg. wurde nach der Methode von Gantter in der Modifikation von Schröder und Pässler (Dingl. Pol. J. **277**. Z. anal. Ch. **29**. 698) vollzogen. 5 ccm Tanninlsg. werden mit

12 ccm verd. Schwefelsäure 1 : 5 zum gelinden Sieden erhitzt, kubikzentimeterweise Chamäleonlsg. zufliefsen gelassen, bis der dichte braune Nd. auch beim Kochen während einer Minute nicht verschwindet. Man giebt weitere 2 ccm Chamäleon zu, dann Oxalsäurelsg. bis zur Klarheit und titriert mit Chamäleon bis zur Rötung. Weitere 5 ccm der Tanninlsg. werden in einer Stöpselflasche mit 2 g Hautpulver versetzt und unter öfterem Umschütteln 18 Stunden stehen gelassen. Dann wird filtriert, mit k. W. gut gewaschen und im Filtrate der Chamäleonverbrauch ermittelt. Die für 1 ccm der Tanninlsg. verbrauchten ccm Chamäleonlsg. vermindert um die für das Hautpulverfiltrat von 1 ccm Tanninlsg. verbrauchten ccm Permanganat werden als Titer der ersteren angegeben.

Zur Durchführung der Bestimmung selbst werden genau 10 g der Leimprobe in wenig k. W. über Nacht aufquellen gelassen, sodann auf ein sd. Wasserbad gestellt und nach erfolgter Lsg. in einen 500 ccm fassenden Meſskolben gebracht. Bei etwa 30° füllt man zur Marke auf und pipettiert sogleich drei Proben zu 10 ccm in getrennte Bechergläser ab. Sodann läſst man unter lebhaftem Umrühren mit einem Glasstabe aus einer Bürette bei Lederleim oder Gelatineproben je 30 ccm, bei Knochenleimsorten je 25 ccm der Tanninlsg. einflieſsen, setzt 20 ccm Alaunlsg. zu, filtriert durch ein Papierfilter und wäscht mit W. von 30° gut aus. Trübt sich das Filtrat, so ist der Vers. unter erhöhter Tanningabe zu wiederholen.

Ein Filtrat wird in Stöpselflasche mit 2 g Hautpulver behandelt, ein zweites nach Zusatz von 20 ccm verd. Schwefelsäure mit Chamäleon titriert. Zum letzten Filtrat setzt man für je 5 ccm der vorhin verbrauchten Chamäleonmenge 3 ccm verd. Schwefelsäure zu, titriert wieder und läſst das nunmehr erhaltene Resultat als richtig gelten. Bei Benutzung der angegebenen Konzentrationsverhältnisse ist 1 ccm Chamäleondefizit = 0,002 g Glutin = 1 % Glutin. In Handelsgelatine gab diese Methode 72,20 % Glutin gegen 72,31 % aus der Stickstoffbestimmung berechnet, ebenso in Tischlerleim 66,90 % gegen 67,04 %. (Z. f. angew. Ch. **15**. 482—87. 20/5. Labor. f. anorganisch. chem. Technologie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.) Woy.

Otto Mayer, *Ein Beitrag zur Analyse von Kautschukwaren.* Vf. äuſsert sich, wie schon Frank u. Marckwald (Chem.-Ztg. **26**. 335; C. **1902**. I. 1182) zu dem Vorschlage von Heintz (Chem.-Ztg. **26**. 247; C. **1902**. I. 1080.) den Kautschuk direkt zu bestimmen, und hält ihn gleichfalls für wenig aussichtsvoll. Henriques hat die Ausarbeitung einer direkten Methode aufgegeben, nachdem er sich überzeugt hatte, daſs, wenn man aus reinem Kautschuk unter Zufügung von Schwefel und organischen, sowie anorganischen Ersatzstoffen, deren Mengen und Zus. bestimmt waren, Gummipräparate herstellt, man vor und nach der Vulkanisation nicht im stande ist, durch direkte Bestimmung die ursprünglich verwendete Kautschukmenge wieder zu ermitteln. Gummi erleidet hierbei Veränderungen durch Löslichmachung und Oxydation. Henriques hat seine Methode von Fall zu Fall zu ändern und dem jeweiligen Prod. anzupassen gewuſst, sie also durchaus nicht als Normalmethode betrachtet. (Chem.-Ztg. **26**. 481. 28/5.) Woy.

Bibliographie.

Eissler, M., Hydrometallurgy of Copper. Account of processes adopted in hydrometallurgical treatment of Cupriferous Ores, including the manufacture of Copper-Vitriol. London 1902. 8. 240 pg. with illustrations. cloth. Mark 12,80.

Erdmann, H., Lehrbuch der anorganischen Chemie. 3. Auflage. Braunschweig 1902. gr. 8. XXVIII und 788 SS. mit 1 Rechentafel, 99 Tabellen, 6 farbigen Tafeln und 291 Abbildungen. Leinenband. Mark 15.

Frenzel, P., Das Gas und seine moderne Anwendung. Wien 1902. 8. 320 SS. mit 179 Abbildungen. Mark 5.

Helmholtz, H., Abhandlungen zur Thermodynamik. (1877—1883.) Herausgegeben von **M. Planck**. Leipzig 1902. 8. 84 SS. Leinenband. Mark 1,40.

Jahrbuch, Technisch-chemisches, 1899. Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie. Herausgegeben von **R. Biedermann**. Jahrgang 22. Braunschweig 1902. 8. XIV und 514 SS. mit 164 Abbildungen. Leinenband. Mark 15.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 8k. Nr. 131961 vom 11/7. 1901. [9/6. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Nachbehandlung von Kryogenschwarzausfärbungen.* Zwecks Erzielung blaustichiger Nüancen werden die Kryogenschwarzausfärbungen mit *Chrombisulfit* behandelt, wohingegen die üblichen Nachbehandlungen der Schwefelfarbstofffärbungen mit Metallsalzen, wie Bichromat, Kupfervitriol, Zinkvitriol, Eisenvitriol u. den gebräuchlichen Chromoxydsalzen, wie Chromalaun, Chromacetat (s. franz. Pat. 296885) die Nüance der Kryogenschwarzfärbungen nur in geringem Maſse beeinflussen.

Kl. 12g. Nr. 131871 vom 26/2. 1901. [9/6. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung poröser und widerstandsfähiger Träger für katalytische Substanzen.* Hochporöse Körper von groſser Widerstandsfähigkeit gegen die bei der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktprozeſs wirkenden chemischen und physikalischen Einflüsse werden erhalten, wenn man die Oxyde, Hydroxyde oder solche Salze der Alkalien, Erdalkalien, Erden oder Metalle, welche eine flüchtige S., z. B. Salzsäure, Kohlensäure, Essigsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, enthalten, mit Salzen innig mischt und erhitzt, welche aus einer flüchtigen Base, wie Ammoniak einerseits und einer schwer-, bezw. nichtflüchtigen S., wie Schwefelsäure, Molybdänsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure, andererseits bestehen. Der beim Erhitzen sich abspielende chemische Prozeſs besteht in einer einfachen, bezw. doppelten Umsetzung, welche in der Weise erfolgt, daſs sich die schwer-, bezw. nichtflüchtigen SS. mit den schwerflüchtigen Basen vereinigen, während die leichtflüchtigen SS. und Basen, bezw. die leichtflüchtigen Basen und W. entweichen und hierdurch zugleich der zurückbleibenden Salzmasse einen hohen Grad von Porosität verleihen. Die so erhaltenen porösen Massen werden sodann, nach einer event. noch vorzunehmenden geeigneten Körnung, in üblicher Weise mit der katalytischen Substanz (z. B. Platin in Form seiner löslichen Salze) beladen. Mit dem gleichen Erfolge kann man jedoch letztere auch vor Beginn der Schmelzoperation zusetzen, wobei man dann eine unmittelbar verwendete Kontaktmasse erhält.

Kl. 12h. Nr. 130345 vom 15/1. 1901. [5/6. 1902].

Max Haas, Aue i. S. und **Felix Oettel**, Radebeul b. Dresden, *Zirkulationseinrichtung an elektrolytischen Apparaten mit doppelpoligen Elektroden.* Um die Stromverluste bedingenden Nebenschlüsse bei Verb. mehrerer Kammern von mit *Doppelelektroden* und mit Zirkulation der Laugen arbeitenden elektrolytischen Zersetzungsapparaten möglichst einzuschränken, werden die Laugendurchflüsse von einer Kammer zur anderen, bezw. die Zu- und Abflüsse nach und von den einzelnen Kammern als Flüssigkeitswiderstände ausgebildet, in der Art, daſs sie geringen Querschnitt und groſse Länge besitzen.

Kl. 12i. Nr. 131398 vom 11/5. 1901. [10/6. 1902].

William Aretus Swan und **John Parker Morris**, London, *In die Sockel der gewöhnlichen Glühlampen einsetzbarer Apparat zur Erzeugung von Ozon.* Um ein leicht in die elektrischen Leitungen einschaltbaren Ozonapparat zu schaffen, ist auf einem im wesentlichen einen Transformator und einen Ozonisator enthaltenden Gehäuse ein mit Kontaktstücken versehener Pflock angeordnet, welcher das Einsetzen des App. in die Sockel der Glühlampen gestattet.

Kl. 12i. Nr. 132090 vom 15/3. 1901. [4/6. 1902].

Paul Léon Hulin, Paris, *Verfahren zur Herstellung wässeriger Wasserstoffsuperoxydlösung aus Natriumsuperoxyd.* Natriumsuperoxyd wird in einer wss. Lsg. von *Fluorwasserstoffsäure* gelöst und das gebildete *Fluornatrium* mittels *Fluoraluminium* in Form künstlichen *Kryoliths*, $Al_2F_6 \cdot 6NaF$, ausgefällt. Nach der Filtration erhält man eine von schädlichen Verbb. freie Wasserstoffsuperoxydlsg. Das Verf. kann in der verschiedensten Weise ausgeführt werden, u. kann auch schon ein Teil des sich bei der Umsetzung von Flufssäure und Natriumsuperoxyd bildenden Fluornatriums vor der B. von Kryolith zur Abscheidung gebracht werden, wenn man nicht zuviel künstlichen Kryolith erhalten will. Man verfährt dann beispielsweise wie folgt:

Man sättigt auf einmal oder in mehreren Malen Fluorwasserstoffsäure mit Natriumsuperoxyd, indem man die Fl. bewegt und bei niederer Temperatur hält, trennt das im Überschufs vorhandene Fluornatrium ab, welches sich naturgemäfs nach dem Sättigen der Lsg. absetzt, und fügt eine solche Menge Flufssäure hinzu, dafs wenigstens oder möglichst genau 1 Mol. Flufssäure auf 1 Mol. des in Lsg. bleibenden Fluornatriums kommt. Dieser Zusatz ruft von selbst eine Fällung von Fluornatrium hervor in Form körniger Krystalle, die zum gröfsten Teil aus saurem Fluornatrium (*Natriumfluoridfluorhydrat*) bestehen. Diesen neuen Nd. trennt man ab und erhält so eine Wasserstoffsuperoxydlsg., welche nicht mehr als 20—25 g NaF im Liter und überschüssige Flufssäure (auf 1 Mol. NaF 1 Mol. HF) enthält. Alsdann setzt man gelatinöses Aluminiumhydrat hinzu, um alle Flufssäure zu sättigen. Es bildet sich so Aluminiumfluorid, welches sich mit dem Fluornatrium verbindet, um einen Nd. von Kryolith zu bilden, der zweckmäfsig durch Filtrieren abgetrennt wird, während eine direkt verwendbare Wasserstoffsuperoxydlsg. resultiert.

Kl. 12i. Nr. 132265 vom 3/5. 1901. [13/6. 1902].

Ernst Erdmann, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung natriumpolysulfidhaltiger Salze aus Schweel- und Destillationsgasen.* Um den gesamten Schwefelgehalt der Schweelgase von der Destillation bituminöser Körper, bezw. von der Destillation der durch den Schweelprozefs entstandenen Prodd. nutzbringend zu verwerten, unter gleichzeitiger Verwendung eines Abfallprod. der Braunkohlen-, Torf- und Schieferteerindustrie, des *Kreosotnatrons*, leitet man die genannten Gase durch Kreosotnatronlauge bis zu völliger Sättigung, wobei sich das *Kreosot* als Öl ausscheidet. Die wss. Lsg. enthält bei genügender Verdünnung das Natron hauptsächlich in Form von kohlensaurem Salz, von Natriumsulfhydrat u. von Polysulfiden. Es bildet sich nicht, wie man theoretisch hätte annehmen können, Schwefelnatrium (Na_2S), sondern Natriumsulfhydrat nach der Gleichung:

$$C_6H_5(ONa) + H_2S = C_6H_5(OH) + NaHS.$$

Das Natriumsulfhydrat verwandelt sich unter dem Einflufs des in den Schweelgasen vorhandenen freien oder lose gebundenen Schwefels zum Teil in Polysulfid, entsprechend der Gleichung:

$$2NaHS + S = Na_2S_2 + H_2S,$$

wobei der freiwerdende Schwefelwasserstoff neue Mengen Kreosotnatron zersetzt. Das Endprod. enthält demnach den Schwefel als *Natriumsulfhydrat* und *Natriumpoly-*

sulfid; völlig frei ist es von *Schwefelnatrium.* Das gebildete *Natriumcarbonat* wird beim Eindicken der Lsg. durch Krystallisation gewonnen und die Lsg. event. zur Trockne gebracht.

Kl. 12k. Nr. 132294 vom 20/4. 1901. [19/6. 1902].

The British cyanides company, limited, Oldbury (England), *Verfahren zur Herstellung der Cyanide der Alkalien aus metallischen Cyanverbindungen. Cyanalkalien* werden erhalten durch Erhitzen metallischer Cyanverbb. in Ggw. von zweckmäfsig getrocknetem *Wasserstoffgas* auf anfänglich 200, dann 350 und schliefslich 500°, u. Auffangen des erzeugten *Cyanwasserstoffgases* in kaustischen Alkalien, wobei, falls in der Cyanverb. etwa Schwefel enthalten war — z. B. bei Benutzung von *Rhodanmetallen,* z. B. *Rhodankupfer* als Ausgangsmaterial — dieser zwecks Abscheidung des Schwefels fein zerteiltes Metall, z. B. *Kupfer,* innig zugemischt wird:

$$Cu_2 \cdot 2CNS + 2Cu + H_2 = 2Cu_2S + 2HCN.$$

Enthält die Cyanmetallverb. keinen Schwefel, so unterbleibt der Metallzuschlag. Vorteilhaft haben sich auch *Cyanzink* u. *Eisencyanürcyanid (Berliner Blau)* als Ausgangsmaterialien erwiesen, bei der Verwendung der letzteren wird die Erhitzung bis auf 600° gesteigert:

$$ZnC_2N_2 + H_2 = 2HCN + Zn;$$
$$Fe_7C_{18}N_{18} + 9H_2 = 18HCN + 7Fe.$$

Ferrocyanide der Metalle lassen sich ebenfalls verwenden, Cyanalkali, bezw. Cyanerdalkali natürlich nicht; im Falle der Verwendung von *Cyaneisenalkalimetall* kann nur ein Teil des Cyans aus der Verb. abgeschieden werden.

Kl. 12o. Nr. 132025 vom 31/1. 1901. [11/6. 1902].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von gemischten Thioharnstoffen der Benzol- und Naphtalinreihe.* Die *2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure* giebt beim Erhitzen der wss. Lsgg. ihrer Salze mit *Phenylsenföl* oder dessen Homolgen einen asymmetrischen Thioharnstoff, während andere Amidonaphtolsulfosäuren, z. B. die *1,8,3,6-Amidonaphtoldisulfosäure* unter den gleichen Bedingungen nicht reagiert, so dafs aus dem Phenylsenföl im wesentlichen nur Schwefelwasserstoff und Thiocarbanilid entstehen. Der *Thioharnstoff,* $C_{17}H_{14}N_2S_2O_4$, aus 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure und Phenylsenföl, wird durch Fällen der konz. wss. Lsg. mit konz. Salzsäure gereinigt; er ist in W. und A. sll., in konz. Salzsäure wl. Die durch Einw. von *o-* und *p-Tolylsenföl* und von *Xylylsenföl* auf 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure dargestellten Verbb. sind dem Phenylderivat sehr ähnlich. Die so hergestellten gemischten Thioharnstoffe der Benzol- und Naphtalinreihe liefern mit Diazoverbb. Farbstoffe, die sich durch klare Nüance, Affinität zur Baumwolle und Säureechtheit auszeichnen.

Kl. 12p. Nr. 131980 vom 19/4. 1901. [11/6. 1902].

Firma E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von Morphinäthern* Man läfst Sulfonsäureester auf Morphinalkali oder auf Morphinerdalkali einwirken In der Patentschrift ist die Darst. von *Codeïn* aus Morphinnatrium u. Benzolsulfonsäuremethylester ausführlich beschrieben.

Kl. 12q. Nr. 131403 vom 6/3. 1901. [30/5. 1902].

(Zus.-Pat. zu Nr. 127699 vom 26/1. 1901; vergl. C. **1902**. I. 338.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung p-halogensubstituierter Oxyanthrachinon.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, dafs an Stelle des α-Dioxyanthrachinons hier das *α-Monooxyanthrachinon (Erythrooxyanthrachinon)* mit Halogenen behandelt wird, wobei dieselben für die Darst. von blauen, bezw. grünen Farbstoffen wertvollen p-Halogenderivate wie nach dem Hauptpatent erhalten werden.

Kl. 12q. Nr. 132221 vom 20/7. 1901. [17/6. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 129024 vom 2/5. 1901.; vgl. C. **1902.** I. 549.)
Anilinfarben- und Extraktfabriken, vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren dialkylierter p-Amido-p*^{1}*-oxydialphylamine.* Das Verf. des Hauptpatentes wird dahin abgeändert, daſs man an Stelle der normalen Sulfite hier die *Bisulfite,* bezw. Lsgg. von freier schwefliger S. auf die *Indophenole* einwirken läſst. Die hierbei erhaltenen, mit den SS. des Hauptpatentes isomeren Sulfosäuren unterscheiden sich von jenen durch äuſserste Löslichkeit in W. Die aus dem Indophenol aus p-Amidodimethylanilin und Phenol erhaltene *Dimethyl-p-amido-p*^{1}*-oxydiphenylaminsulfosäure* bildet eine harte, hellbräunlich gefärbte M., die sich in jedem Verhältnis in W. löst; auch in h. A. löst sich dieselbe leicht und scheidet sich beim Erkalten teilweise in rötlich weiſsen Flocken wieder aus. Auf Zusatz von Bichromatlsg. entsteht in saurer Lsg. eine dunkelblaue Färbung, in alkal. Lsg. mit Hypochlorit eine indigoblaue Färbung. Diese Dimethyl-p-amido-p_1-oxydiphenylaminsulfosäure zeigt demnach ähnliche Rkk., wie das in der Patentschrift 129024 angeführte, aus Phenol-m-sulfosäure erhaltene Prod. Ganz ähnlich verläuft die Rk. bei Verwendung des analogen Indophenols aus o-Kresol; auch hier entsteht anstatt der schwerlöslichen Sulfosäure des Hauptpatentes ein äuſserst leicht in W. l. Prod., das im übrigen genau dasselbe Verhalten zeigt, wie das Phenolderivat. Die neuen Sulfosäuren sollen zu Darst. von Schwefelfarbstoffen dienen.

Kl. 12q. Nr. 132431 vom 15/9. 1901. [14/6. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 117471 vom 14/11. 99.; C. **1901.** I. 349.)
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung einer 2-Amido-1-naphtylmethansulfosäure.* Das Verf. des Hauptpat. wird in der Art zur Darst. der *2-Amido-1-naphtylmethansulfosäure* abgeändert, daſs die *2-Oxy-1-naphtylmethansulfosäure,* welche nach den Angaben der Patentschrift 87335 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** R. 724 und C. **96.** II. 613) aus β-Naphtol durch gleichzeitige Einw. von neutralem Natriumsulfit und Formaldehyd erhalten wird, gleichzeitig oder nacheinander mit Sulfiten und Ammoniak behandelt wird. Schwach gelb gefärbtes Krystallpulver, wl. in W. u. A.; ihre Alkalisalze sind in h. W. ll., in k. W. relativ wl., die gelbgefärbte Diazoverb. ist zll. in W. und findet zur Darst. von Azofarbstoffen Verwendung.

Kl. 12q. Nr. 132475 vom 21/2. 1901. [9/6. 1902].
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Oxybenzylhaloiden aus negativ substituierten Phenolen.* In gleicher Weise wie die *Phenole,* welche eine Carboxyl- oder Aldehydgruppe enthalten, durch Einw. von *Halogenmethylalkoholen* (oder Formaldehyd- und Halogenwasserstoffsäuren) Derivate liefern, die durch die Gruppe $-CH_2 \cdot X$ (wobei X Halogen bedeutet) substituiert sind (vgl. Patentschriften 113723, 114194 u. 120374, s. C. **1900.** II. 795. 928 u. C. **1901.** I. 1126), liefern auch die Nitro- u. Halogenphenole bei der gleichen Einw. durch die Gruppe $-CH_2 \cdot X$ substituierte Derivate, welche als *Nitro-,* bezw. *Halogenoxybenzylhaloide* bezeichnet werden.

p-Nitrooxybenzylchlorid, aus p-Nitrophenol, Chlormethylalkohol und Chlorzink, oder aus p-Nitrophenol, Salzsäure, Schwefelsäure und Methylal. Farblose, flache Nadeln, F. 132°; ll. in A., Bzl., Eg. und Chlf., wl. in Lg. und Ä. Das Chloratom wird leicht durch Hydroxyl ausgetauscht; beim Behandeln mit Alkoholen und Säuren entstehen die entsprechenden Äther oder Ester. Die entsprechende Jodverbindung, F. 169°.

o-Nitrooxybenzylchlorid, aus o-Nitrophenol, Formaldehyd u. konz. Salzsäure. Aus Bzl., Lg. oder A.: Kanariengelbe Nadeln, F. 75°. Das Bromid ist hellgelb gefärbt, F. 76°. Das Jodid, dicke hellgelbe Säulen, F. 112°.

o-Chloroxybenzylchlorid, aus o-Chlorphenol, konz. Salzsäure, Formaldehyd und

Schwefelsäure; farblose Nadeln, aus Lg. F. 112°. *p-Chloroxybenzylchlorid*, F. 85°. Die neuen Körper sind Zwischenprodd. für die Farbstoffdarst. oder werden in der Pharmazie verwendet.

Kl. 12q. Nr. 132660 vom 30/12. 1900. [13/6. 1902].

Auguste Lumière u. Louis Lumière, Lyon-Montplaisir, *Verfahren zur Darstellung metallorganischer Verbindungen des Quecksilbers mit den Sulfosäuren der Phenole und Naphtole.* Metallorganische, im W. ll. Verbb. des Quecksilbers mit den Natriumsalzen der Phenolsulfosäuren, in welch' ersteren die Rk. des Quecksilbers gewissermaſsen verdeckt ist, indem es sich mit den gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen läſst, und welche starke antiseptische Eigenschaften besitzen, werden erhalten, wenn man die Natriumsalze der Mono-, Di-, Tri- oder Polysulfosäuren der Phenole u. Naphtole mit Quecksilberoxyd kocht und die vom überschüssigen Quecksilberoxyd event. abfiltrierte Lsg. zwecks Isolierung der entstandenen Verbb. eindampft oder mit A. fällt.

Die Verb. aus dem phenoldisulfosaurem Natrium und Quecksilberoxyd ist ein amorphes, fast farbloses Pulver, von welchem 22—23 Tle. von 100 Tln. W. bei 15° gelöst werden. Die Verb. des Quecksilbers mit dem Natriumsalz der Phenoltrisulfosäure stellt ein weiſsgraues, amorphes Pulver dar, in W. sll.; wird weder durch kautische Alkalien, noch durch Schwefelammonium zerlegt. Die Verb. des Natriumsalzes der Resorcindisulfosäure stellt ein gelbes, ebenfalls in W. ll., durch kaustische Alkalien nicht zerlegbares Salz dar, dagegen ist diese Verb. gegen Schwefelammon etwas empfindlich. Das Natriumsalz der Guajakolmonosulfosäure, ergiebt mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd gekocht, ein weiſsgraues, amorphes, in W. ll. Pulver, dessen Toxizitätskoeffizient etwas gröſser ist als derjenige der Verb. der Phenol-di- und -trisulfosäure. Das Natriumsalz der β-Naphtoldisulfosäure ergiebt, mit Quecksilberoxyd gekocht, ein amorphes, hellgelb gefärbtes, in W. ll. Pulver, welches ebenso wie die Verb. der Resorcindisulfosäure gegen Alkalien beständig, dagegen Schwefelammon gegenüber etwas empfindlich ist.

Auſser den genannten lassen sich auch andere zahlreiche analoge Verb. isolieren. Sämtliche dieser Verbb. haben die gemeinsamen Merkmale, daſs sie in W. ll. sind, daſs sie weder von Alkalien, noch (oder doch nur in sehr geringem Grade) von Schwefelammonium zerlegt werden, und daſs sie auf die menschliche Haut bei ihren hervorragenden antiseptischen Eigenschaften keine Reizwirkungen ausüben.

Kl. 12q. Nr. 132644 vom 14/3. 1900. [19/6. 1902].

Chr. Rudolph, Offenbach a. M., *Darstellung neuer Kondensationsprodukte aus p-Amidophenol.* Hydroxylhaltige *Nigrosine* werden erhalten, wenn man *p-Amidophenol* mit aromatischen Nitroverbb. (*o-Nitrophenol*, *Nitrobenzol*, *p-Nitranilin*, *Dinitrophenol*, *Pikrinsäure*) unter Verwendung eines Kondensationsmittels bis zum Maximum der Farbstoffbildung erhitzt. Die neuen nicht näher charakterisierten Kondensationsprodd., die unter Abspaltung von Ammoniak gebildet werden, geben in der Schwefelschmelze gemäſs Patentschrift 117073 (vgl. C. **1901**. I. 239), neue *Schwefelfarbstoffe.*

Kl. 18a. Nr. 131414 vom 4/12. 1900. [9/6. 1902].

Albert Simon, Bordeaux, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Eisen, Mangan oder Ferromangan.* Als Elektrolyt werden die Lsgg. der Oxyde des Eisens oder Mangans oder deren Gemische in geschmolzenem Fluorcalcium benutzt; die Metalle werden im metallischen Zustande an der Kathode abgeschieden. Etwa gleichfalls abgeschiedenes *Silicium* soll als *Siliciumfluorid* gasförmig entweichen. Das Fluor wirkt auſserdem auf die Kohle der Anode unter B. von *Kohlenstofftetrafluorid* und dieses seinerseits wieder auf den freien *Phosphor* oder auf die *Phosphide* unter B. gasförmigen und entweichenden *Phosphortrifluorids* ein:

$$2P_2Mn_3 + 3Mn + 3CF_4 = 4PF_3 + 3Mn_3C.$$

In gleicher Weise zersetzt das Kohlenstofftetrafluorid die *Kieselsäure* oder die *Silicide* und bildet nach der Gleichung:

$$CF_4 + SiO_2 = CO_2 + SiF_4$$

ebenfalls entweichendes *Siliciumtetrafluorid.* Endlich liefert das Phosphortrifluorid, so weit es nicht entweicht, in Ggw. der Kieselsäure nach der Gleichung:

$$4PF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 6O + 4P$$

ebenfalls Siliciumtetrafluorid und Phosphor.

Kl. 21f. Nr. 132428 vom 1/2. 1901. [13/6. 1902].

Fritz Blau u. Elektrische Glühlampenfabrik „Watt" (Scharf & Co.), Wien, *Verfahren zur Umwandlung drahtförmiger Leuchtkörper aus Kohle in solche aus Osmium, bezw. Ruthenium.* Die dünnen Kohlefäden, wie sie z. Z. allgemein für Glühlampen benutzt werden, werden in einer keinerlei reduzierende Gase enthaltenden Atmosphäre von *Osmium-*, bezw. *Rutheniumtetroxyd* erhitzt, bis sich der Kohlenfaden in einen solchen aus Osmium oder Ruthenium (Pseudomorphose) verwandelt hat. An Stelle des rein mechanischen Erhitzens des die Agenzien enthaltenden Gefäfses (z. B. aus Porzellan oder schwer schmelzendem Glase) kann man auch die Fäden durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes innerhalb der Atmosphäre der Tetroxyde zum Glühen bringen.

Kl. 22a. Nr. 131860 vom 3/5. 99. [6/6. 1902].

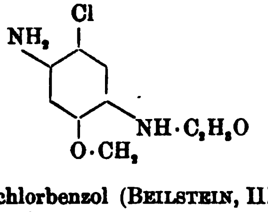
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung gemischter Amidoazoverbindungen.* Die Darst. der gemischten Amidoazoverbb. geschieht in der Weise, dafs man durch Einw. von Ätz- oder Erdalkalien, Alkalicarbonaten oder Mineralsäuren in den aus Diazo-, bezw. Tetrazoverbb. durch Vereinigung mit Methyl-ω-sulfosäuren der allgemeinen Formel $R—NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ entstehenden Kombinationsprodd. die Gruppe CH_2SO_3H gegen Wasserstoff austauscht. Die vorgenannten Körper der allgemeinen Formel $R—NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ werden durch Einw. von Formaldehyd und schwefliger S., bezw. Bisulfit auf primäre aromatische Amine oder durch Einw. von schwefliger S., bezw. ihrer sauren Salze auf Anhydroformaldehydverbb. gewonnen.

Beschrieben ist die Darst. des Farbstoffs, der durch die alkal. Behandlung der Kombination aus *monomethylanilin-ω-sulfosaurem Natrium* und *p-Nitrodiazobenzolchlorid* entsteht; rotbraunes Pulver aus Bzl., F. 210—212° (Noelting u. Binder, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3015, F. 203—205°); das Chlorhydrat krystallisiert in stahlblauen Blättchen, ähnlich dem des Amidoazobenzols. Wird in vorgenannter Kombination an Stelle des methylanilinsulfosauren Natriums *methyl-o-toluidinsulfosaures Natrium* verwendet, so wird der neue Farbstoff aus A. in kleinen, braunroten Krystallen, F. 200—201°, erhalten. Das Chlorhydrat ist dem vorigen Körper sehr ähnlich. Wird als zweite Komponente bei der B. des zuerst beschriebenen Farbstoffs *Diazobenzol-m-sulfosäure* verwendet, so resultiert beim Versetzen mit Salzsäure die *Amidoazobenzol-m-sulfosäure* als orangebraunes Krystallpulver. Wird die Kombination aus methyl-o-toluidin-ω-sulfosaurem Natrium u. *Diazonaphtalinchlorid* der alkal. Behandlung unterworfen, so entsteht ein saurer Farbstoff, der aus Bzl. in glänzenden, braunroten Kryställchen, F. 175°, unscharf, krystallisiert. In analoger Weise entsteht der in der Patentschrift 42227 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. R. 156) erwähnte Amidoazokörper $\begin{matrix} C_6H_4N{=}N \cdot C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4N{=}N \cdot C_6H_4NH_2 \end{matrix}$ aus der Kombination aus tetrazotiertem Benzidin und Monomethylanilin-ω-sulfosäure. Die gemischte Kombination aus tetrazotiertem Benzidin und Monomethylanilin- und Monomethyl-o-toluidinsulfosäure ergiebt die Base $\begin{matrix} C_6H_4N{=}N—C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4N{=}N—C_7H_6NH_2 \end{matrix}$ als gelbrotes Pulver aus A., wl. in Ä., F. 160° unter Zers. Das Chlorhydrat der neuen Base ist in W. wl. Die vorstehenden gemischten Amido-

azoverbb. sollen entweder direkt als Farbstoffe oder zur weiteren Verarbeitung auf Farbstoffe Verwendung finden.

Kl. 22a. Nr. 131963 vom 29/6. 1901. [11/6. 1902].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines substantiven sekundären Disazofarbstoffs aus p-Chloracetdiamidophenolmethyläther.* Ein auf ungebeizter Baumwolle im seifen- u. salzhaltigen Bade grauviolette Töne erzeugender Farbstoff wird erhalten, wenn man die Diazoverb. des *Chloracetdiamidophenoläthers* nebenstehender Formel mit *1-Naphtylamin-6-*, bezw. *-7-monosulfosäure* (oder einem Gemisch dieser beiden SS.) kombiniert, die entstandene Amidoazoverb. weiter diazotiert, mit *2-Naphtol-6-monosulfosäure* kombiniert und in dem so erhaltenen Prod. die Acetylgruppe abspaltet.



Der zur Verwendung gelangende Chloracetdiamidophenolmethyläther wird dargestellt, indem man Nitrodichlorbenzol (BEILSTEIN, III. Auflage, Band II, S. 85) durch Einw. von Methylalkohol u. Alkali in *Nitrochlorphenolmethyläther* überführt, diesen zum entsprechenden Amidokörper reduziert, den letzteren acetyliert, nitriert u. dann in der Nitroacetverb. durch Reduktion die Nitrogruppe in die Amidogruppe verwandelt.

Der Chloracetdiamidophenoläther ist ll. in A., in h. W., w. Bzl. oder Methylalkohol, dagegen wl. in A. u. Lg. Er krystallisiert aus W. oder Bzl. in Blättchen, aus Methylalkohol in kugeligen, aus feinen Nädelchen zusammengesetzten Aggregaten, F. 145°.

Kl. 22a. Nr. 131986 vom 20/4. 98. [9/6. 1902].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung schwarzer gemischter Trisazofarbstoffe für ungebeizte Baumwolle.* Der Disazofarbstoff von der Konstitution:

p-Phenylendiamin $<$ α-Naphtylaminsulfosäure 1,7 (1,6) / Amidonaphtolsulfosäure G (alkal.)

— denselben kann man auf verschiedenem Wege erhalten, beispielsweise so, daſs man diazotiertes p-Nitranilin mit α-Naphtylaminsulfosäure kuppelt und reduziert, bezw. diazotiertes p-Amidoacetanilid mit dieser S. kuppelt und verseift und dann die so erhaltene p-Amidobenzolazo-α-naphtylaminsulfosäure 1,7 (1,6) mit 1. Mol. salpetriger S. behandelt u. in alkal. Lsg. mit Amidonaphtolsulfosäure G vereinigt — liefert bei Behandlung mit 1 Mol. salpetriger S. einen Monodiazokörper, der durch Kuppelung mit 1 Mol. eines m-Diamins tiefschwarze, wertvolle Baumwollazofarbstoffe liefert. Bei der Diazotierung wird wahrscheinlich (vgl. nachstehend) die β-ständige, leicht angreifbare Amidogruppe der Amidonaphtolsulfosäure G diazotiert u. nicht die Amidogruppe der α-Naphtylaminsulfosäure, welche schwerer angreifbar ist.

Kl. 22a. Nr. 131987 vom 7/7. 1900. [9/6. 1902].

(Zus.-Pat. zu Nr. 131986 vom 20/4. 98.; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung schwarzer gemischter Trisazofarbstoffe für ungebeizte Baumwolle.* Die vorbeschriebene Monodiazotierung findet, wie vermutet (vgl. vorstehend), nicht an der α-Naphtylaminsulfosäure statt, sondern an der Amidonaphtolsulfosäure G; denn gemäſs vorliegender Erfindung werden die Farbstoffe des Pat. 131986 auch erhalten, wenn man p-Diazobenzolazo-α-naphtylaminsulfosäure 1,6 (1,7) in alkal. Lsg. direkt mit einem Chrysoidin aus 1 Mol. diazotierter Amidonaphtolsulfosäure G und 1 Mol. eines entsprechenden Metadiamins vereinigt; es tritt hierbei die Kuppelung nicht am Metadiamin, sondern an der Amidonaphtolsulfosäure G ein; die auf dem einen oder anderen Wege hergestellten Farbstoffe erwiesen sich als identisch.

Schluſs der Redaktion: den 16. Juni 1902.

Analytische Chemie. L. Vanino u. E. Seitter, Die Maßflüssigkeiten und Urtitersubstanzen in der Litteratur 72. — L. L. de Koninck u. J. Lebrun, Über die Reaktion zwischen Jodkalium und Quecksilberchlorid etc. 72. — V. Thomas, Volumetrische Bestimmung der Jodide etc. 73. — Bruno Bardach, Über Stukowenkow's Methode der quantitativen Quecksilberbestimmung im Harne 73. — E. Bindschedler, Elektroanalyse des Quecksilbers 73. — R. G. van Name, Die Betimmung des Kupfers als Cuprorhodanid etc. 74. — F. M. Litterscheid, Maßanalytische Bestimmung des Kupfers mit Jodkalium 74. — O. Brunck, Die elektrolytische Bestimmung des Wismuts 74. — Emil Zdarek, Eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Thymols 75. — Adrian u. Trillat, Zusammensetzung und volumetrische Bestimmung des Natriummethylarsinats 75. — E. Kröber und C. Rimbach (mitgeteilt v. B. Tollens), Über die Bestimmung der Pentosen und Pentosane etc. 76; Anwendung der Pentosan-Bestimmungsmethode auf verschiedene vegetabilische Stoffe etc. 76. — Arthur Müller, Zur Unters. von Leim und Gelatine 76. — Otto Mayer, Ein Beitrag zur Analyse von Kautschukwaren 77.

Bibliographie 77. — **Patente** 78.

Namenregister.

Adrian 75.
Baeyer, A. 52.
Baly, E. C. C. 6.
Bamberg, P. 67.
Bamberger, E. 32. 33. 34. 50. 67.
Bardach, B. 73.
Barth, G. 70.
Batschinski, A. 5.
Benedicks, K. 1.
Béranger, L. 41.
Beythien, A. 71.
Bial, M. 3.
Billitzer, J. 17.
Bindschedler, E. 73.
Blaise, E. E. 25.
Bodländer, G. 14.
Boes, J. 32. 50. 55.
Bottens, A. P. de 2.
Bouveault, L. 21.
Brunck, O. 74.
Bruni, G. 8.
Busch, M. 26. 28. 30.
Chabrié, C. 12.
Comanducci, E. 50.
Conrad, M. 24.
Copaux 23.
Coppet, L. C. de 9.
Crismer, L. 3.
Davis, W. A. 32.
Delépine, M. 28.
Demuth, E. 50.
Destraz, H. 32.
Donnan, F. G. 6.
Drude, P. 1.
Ducatte, F. 15.
Endres, A. 18.
Erdmann, E. 64. 65.
Eschenbrenner 69.
Fages, J. 10.
Fonzes-Diacon 10.
Forcrand, de 10.
Formenti, C. 69.
Forster, M. O. 51. 52.
Frank, F. 22.
Freund, M. 66. 67.
Freundler, P. 41.
Frey, T. 56.
Friedberger, O. 9.
Gautier, H. 13.
Grob, A. 56.
Guye, P. A. 8.
Hale, F. E. 26.
Heil, H. 56.
Hinrichsen, F. W. 13.
Hohenemser, W. 62.
Hollmann, R. 3. 4.
Hoyermann, H. 12.
Ipatjew, W. 16.
Jeffers, E. H. 11.
Jenkinson, E. A. 52.
Kickton, A. 70.
Kondakow, I. 18.
Koninck, L. L. de 14. 72.
Kostanecki, S. v. 51.
Krassuski, K. 19.
Kröber, E. 76.
Kunz, J. 56.
Kunz, M. 56.
Lambling, E. 34.
Lebeau, P. 10.
Lebrun, J. 72.
Léger, E. 62.
Liebermann, C. 53. 62.
Lingenbrink, E. 26.
Lippmann, E. O. v. 12.
Litterscheid, F. M. 74.
Löwenstein, B. 56.
Louguinine, W. 2.
Mallet, E. 8.
Mayer, O. 77.
Meerburg, P. A. 5.
Mehner, H. 35.
Michaelis, A. 42.
Moissan, H. 1. 10. 11. 12. 14. 16.
Müller, A. 76.
Müller, E. 9.
Müller, W. 9.
Name, R. G. van 74.
Ney, A. 56.
Piutti, A. 50.
Plotnikow, W. 14.
Poni, P. 16.
Porcher, C. 23.
Prager, B. 40.
Rebenstorff, H. 10.
Reinsch, A. 71. 72.
Reinbach, H. 24.
Rekner, K. 56.
Richards, T. W. 4.
Rimbach, C. 76.
Roche, B. de La 66.
Rohland, P. 2.
Rothmund, V. 4. 13.
Russ, F. 23.
Rutherford, E. 6. 7.
Sabatier, P. 16. 17.
Sandmann, O. 18.
Scherrer, A. 56.
Schwabacher, H. 56.
Schiff, H. 42.
Seitter, E. 72.
Senderens, J. B. 16. 17.
Söderström, C. 9.
Soddy, F. 6. 7.
Stobbe, H. 54.
Storbeck, O. 14.
Tambor, J. 51.
Tanatar, S. 11.
Thomas, V. 73.
Thorne, L. T. 11.
Tollens, B. 76.
Trillat 75.
Ulmer, T. 28. 30.
Ullmann, F. 52.
Vanino, L. 72.
Vieweg, W. 54.
Villiger, V. 52.
Vorländer, D. 63.
Wack, A. 56.
Wahl, A. 21.
Walther, R. v. 23.
Wauters, J. 70.
Wedekind, E. 32.
Werner, A. 56.
Wilsmore, N. T. M. 4.
Wislicenus, W. 18.
Wölbling, F. 53.
Wohl, A. 22. 42.
Wulff, G. 66.
Zdarek, E. 75.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 23. Juni 1902.

12i. N. 5787. **Chlorate,** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von —. The National Electrolytic Company, Niagara Falls, V. St. A. 7/1. 1901.

12i. R. 15893. **Borsäure.** Verfahren zur direkten Gewinnung von chemisch reiner —. Dr. A. Partheil, Bonn und Dr. Johannes Rose, Köln a. Rh. 21/9. 1901.

12o. L. 14853. **Aromatische Basen,** Verfahren zur Herstellung von Acidylderivaten — und von wasserfreiem Glycerin. Dr. Oskar Liebreich, Berlin. 8/11. 1900.

Klasse:

12q. B. 30578. **4-Chlor-2-nitroanisol,** Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 13/12. 1901.

22b. B. 30505. **Farbstoff der Anthracenreihe,** Verfahren zur Darstellung eines gelben —. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 2/12. 1901.

Klasse:

22h. T. 7994. **Kopale**, Verfahren zum Löslichmachen von —. Aloys Louis Tédesco, Paris. 4/2. 1902.

40a. A. 7956. **Metalle**, Verfahren zur Chlorierung von Erzen und —. George Jone Atkins, Tottenham, Engl. 9/4. 1901.

40a. C. 10324. **Wolfram**, Verfahren zur Gewinnung von reinem — aus Wolframerzen, wolframhaltigen Schlacken und Aschen aller Art. Egon Franz Joseph Clotten, Frankfurt a. M. 25/11. 1901.

26. Juni 1902.

8k. B. 30231. **Hydrosulfite**, Verfahren zur Anwendung von — für Weiss- u. Buntreserven. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 21/10. 1901.

8k. R. 14999. **Leder**, Verfahren zum Färben von —; Zus. z. Pat. 110363. Richard Rieder, Neuss a. Rh 28/12. 1900.

10b. T. 7159. **Sulfitcellulosefabrikation**, Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels für Briquetts aus den Abfalllaugen der —. Dr. Ernst Trainer, Bochum. 1/10. 1900.

12h. M. 20249. **Elektrode**, Gemischte — für die Elektrolyse. H. Müller, Aachen. 31/8. 1901.

Klasse:

12i. F. 15847. **Schwefelsäureanhydr.d**, Verfahren zur Darstellung von — bezw. von Schwefelsäure. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 24/1. 1902.

12i. B. 29590. **Natriumoxyd**, Verfahren zur Darstellung von — aus Natriumoxydhydrat. Dr Carl Brühl, Braubach a. Rh. 5/7. 1901.

12o. B. 29594. **Benzoësäure**, Verfahren zur Darstellung von — und Phtalsäure. Basler Chemische Fabrik, Basel. 25/2. 1901.

12o. C. 10063. **Camphen**, Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem —. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 8/8. 1901.

12o. F. 15696. **Glycolsäurementhylester**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 11/12. 1901.

12q. C. 9701. **Amidoverbindungen**, Verfahren zur Darstellung aromatischer — aus den Rohschmelzen der entsprechenden Sulfosäuren. Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer Akt.-Ges., Grünau b. Berlin. 9/3. 1901

40a. B. 27694. **Amalgamation**, Verfahren zur — goldhaltiger Erze, Schlämme u. s. w. Arthur Etienne Bretnacher, Paris. 18/9. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die **60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.**

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Kugelmühle

von der **Zeitzer Eisengiesserei u. Maschinenbau A.-G.,** für Handbetrieb (bei kleiner Umänderung auch für Maschinenbetrieb), neu und ungebraucht, **zu verkaufen** bei **Heinr. A. Lederle** in **Fulda.**

Patentanwalts-Bureau
A. Kuhnt & R. Deissler
BERLIN. N.W. 6.
Gegr. 1878

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Theil: Dr Hesse, Leipzig.

Nr. 2. 1902. Bd. II.
S. 85—176.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BÖTTGER in Leipzig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Dr. FAHRENHORST in Berlin. — Prof. Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Leipzig. — Dr. HENLE in Hattenheim. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Berlin. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. v. SODEN in Leipzig. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Henry E. Armstrong, Chemische Veränderung und elektrische Leitfähigkeit von Gasen 85. — Gustav Platner, Die Maxwell'sche Theorie der Elektrizität etc. 85. — J. Matuschek, Einwirkung fester Körper auf einander 85. — William Ross Innes, Der Einfluſs der Temperatur auf Association in Benzol etc. 85. — Sydney Young, Über den Dampfdruck etc. von Flüssigkeitsgemischen 86; Die Siedepunktskorrektion von Flüssigkeiten etc. 86. — N. Menschutkin, Unters. des Einflusses von Seitenketten etc. 86. — M. Rosenfeld-Freiberg, Bildungsgeschwindigkeit einfacher Äther 86. — Josef Schmidt, Zur Berechnung der Atomgewichte 87. — W. O. Rabe, Löslichkeit analoger Salze 87. — B. D. Steele, Die Messung von Ionengeschwindigkeiten etc. 87. — R. Abegg u. W. Gaus, Zur Theorie der direkten Bestimmungsmethode von Ionenbeweglichkeiten 88. — J. G. Mac Gregor, Erniedrigung des Gefrierpunktes etc. 89. — A. de Gramont, Über die durch eine Selbstinduktion in einigen Dissociationsspektren hervorgerufenen Veränderungen 89. — G. Tammann, Beziehungen zwischen den krystallinischen und flüssigen Zustande 89. — W. J. Kurbatoff, Zusammenhang zwischen latenter Verdampfungswärme und Dampfdichte 89. — J. P. Kuenen u. W. G. Robson, Thermale Eigenschaften von CO_2 und Äthan 90. — J. Traube, Theorie der kritischen Erscheinungen und der Verdampfung 90. — Otto Fischer, Über einige Ionenphänomene etc. 91. — P. Walden, Über den mehrwertigen Sauerstoff 91; Basische Eigenschaften des Kohlenstoffs 93. — Karl Egli, Über die Unfälle beim chemischen Arbeiten 94.

Anorganische Chemie. Konrad W. Jurisch, Über Verbrennen von Schwefelwasserstoffgas 94. — J. Guinchant, Widerstand der Metallsulfide 95. — R. W. Wood, Absorption, Dispersion und Oberflächenfarbe des Selens 95. — G. Petrenko, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd etc. 95. — P. Kasanezky, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd etc. 96. — K. Glinka, Reaktionen der Aluminiumhydrosilikate 96. — V. Thomas, Unterss. über das Thallium. Einwirkung von Brom auf Thallochlorid etc. 97; Chlorobromide des Thalliums: Verbb. vom Typus Tl_4X_6 97; Einwirkung von Brom auf Thallochlorid etc. 97. — W. Wahl, Wasserhaltiges Bariumsilikat 97. — W. Autenrieth, Über einige chromsaure und dichromsaure Salze 98. — Otto Hehner, Die Darstellung von arsenfreiem Zink 99. — N. Orlow, Verbb. des vierwertigen Urans 99; Über das Uransulfat mit acht Molekülen

Krystallwasser 100. — Prafulla Chandra Rây, Dimerkuriammoniumnitrit etc. 100. — René Dubois, Über die verschiedenen Darstellungsweisen des Kupferchlorürs etc. 100. — Bouzat, Konstitution der Cupriammoniumverbb. etc. 100. — P. Kasanesky, Über Fluormolybdate 100. — Erwin Rupp, Über Jodometrie des Goldes 100. — A. Winkelmann, Über die Diffusion von Wasserstoff durch Platin 101.

Organische Chemie. J. Minguin, Krystallographische Eigenschaften der Benzyliden-, Methyl- und Äthylsalicyliden- und Anisalcampher etc. 101. — H. Zirngiebl, Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Krystall und Molekül 101. — N. Skritzky, Über die Krystallform des citronensauren Natriums 103. — Sydney Young, Die Darstellung von absolutem Alkohol etc. 103. — Sydney Young u. Emily C. Fortey, Eigenschaften von Mischungen der niedrigeren Alkohole mit Wasser 103; Eigenschaften von Mischungen etc. 104. — Hugo Rosinger, Bemerkungen zu Nef's Mitteilung über Bildung von 1,3-Decylglykol aus Isovaleraldehyd 104. — C. Neuberg und W. Neimann, Eine Methode zur Isolierung von Aldehyden und Ketonen 104. — Sydney Young u. Emily C. Fortey, Dampfdruck etc. des Isobuttersäureisopropylesters 105. — A. Arnaud, Konstitution der Tarirsäure 105. — George Gerald Henderson u. David Prentice, Der Einfluß gewisser saurer Oxyde etc. 106. — W. Ipatjew, Einwirkung von Natriummalonester etc. 106. — S. Reformatsky, Über die symmetrische α-α-Diäthylglutarsäure etc. 107. — Oswald Silberrad, Polymerisationsprodukte etc. 107. — A. W. Gilbody u. C. H. G. Sprankling, Der Einfluß der Methylgruppe etc. 108. — A. Hilger u. S. Rothenfusser, Bedeutung der β-Naphtylhydrazone etc. 109. — Robert Selby Morell u. James Murray Crofts, Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlehydrate etc. 109. — R. Ditmar, Abkömmlinge des Milchzuckers 109. — Wilhelm Wislicenus u. Heinrich Koerber, Umlagerung von Laktimäthern in Laktame 110. — K. J. P. Orton, Die Darstellung hochsubstituierter Nitroaminobenzole 110. — J. Troeger u. W. Meine, Einwirkung von Arylaminen etc. 110. — Gilbert Thomas Morgan, Einfluß von Substitution auf die Reaktionsfähigkeit der aromatischen m-Diamine 111. — F. D. Chattaway, Stickstoffchloride, welche die Propionylgruppe enthalten 111; Stickstoffbromide etc. 111. — Joachim Biehringer und Albert Busch, Neue Umsetzung der Diazoverbb. 111. — Hugo Voswinckel, Über nitrosierte Acylphenylhydrazine 112. — Otto Dimroth, Merkurierung aromatischer Verbb. 112. — Arthur William Crossley, Darstellung und Eigenschaften des 4-Isopropyldihydroresorcins 115. — M. Rogow, Über Dialdehyde, welche durch Einwirkung von Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde entstehen 115. — A. Collet, Einwirkung von Hydroxylamin etc. 116. — Carl Bülow und Hans Grotowsky, Über die aus Phenylacetylacetophenon und dreiwertigen Phenolen, bezw. Orcin entstehenden 1,4-Benzopyranolderivate 117. — P. Muschinski, Einwirkung von Zink etc. auf Piperonal 118. — E. Erlenmeyer jun., Über cis-trans-isomere α-Oxo- und α-Hydroxylaktone etc. 119. — A. Sabanejeff und M. Prosin, Über cyklische Isonitrile etc. 121. — A. Sabanejeff u. E. Rakowski, Über cyklische Isonitrile etc. 122. — S. Niementowski, Amidinartige Derivate etc. 122. — F. W. Semmler, Über Sabinen 123. — Ernst Deussen, Zur Kenntnis des westindischen Sandelholzöls 124. — J. T. Hewitt u. J. N. Tervet, Oxoniumsalze des Fluorans etc. 124. — R. Fosse, Über die Natur etc. der bei der Einwirkung von Chloroform auf β-Naphtol gebildeten Körper 124. — E. A. Kehrer, Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. Franz Feist: Studien in der Furan- und Pyrrolgruppe 125. — Hermann Pauly, Studien in der Reihe der Hydropyrrole 126. — Carl Renz, Verbb. von Chlorsilber etc. 127. — E. Knoevenagel und J. Fuchs, Über die isomeren Dihydrolutidindicarbonsäureester von R. Schiff u. P. Prosio 128. — K. Feist, Abkömmlinge des α-Pikolins 129. — Felix von Grabski, Über Kondensationen von Chinaldin etc. 130. — A. Soldaini, Produkte der Zerlegung des d-Lupanins von Lupinus albus 131. — Richard Willstätter, Umwandlung von Tropidin in Tropin 131. — Richard Willstätter u. Ernst Fourneau, Äber Lupinin 131.

Physiologische Chemie. Gabriel Bertrand, Über die Bläuung gewisser Pilze der Gattung Boletus 133. — A. Tschirch u. Homi Shirasawa, Bildung des Camphers etc. 133. — A. Tschirch und M. Koch, Über die siebenbürgische Resina Pini 134. — A. Tschirch und J. Cremer, Über Elemi 135. — Carl Otto Weber, Über die Natur des Kautschuks 136. — Alexander Artari, Bildung des Chlorophylls etc. 136. — E. Charabot und A. Hébert, Mechanismus der chemischen Veränderungen bei der Pflanze etc. 137. — M. Emm. Pozzi-Escot, Über die Hydrogenasen des Blutes etc. 137. — Maurice Doyon u. Albert Morel, Existiert Lipase im normalen Blute? 137. — E. Gérard, Biochemische Einwirkung von Nierenextrakt etc. 137. — L. Marchlewski, Vergleich von Phylloporphyrin und Mesoporphyrin 137; Über Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Isatin auf Extrakte von Isatis tinctoria zu erhalten sind 138. — L. Bier u. L. Marchlewski, Absorption ultravioletter Strahlen durch Bilirubin, Biliverdin etc. 138. — L. Moerman, Zur Kenntnis der Zusammensetzung der Kuhmilch 138. — G. Treupel und A. Edinger, Unterss. über Rhodanverbb. 138. — E. Rost, Wirkungen der Borsäure etc. 139. — Rubner, Wirkung der Borsäure 140. — R. O. Neumann, Einfluß des Borax 141. — A. Heffter, Einfluß der Borsäure 141. — Eduard Polenske, Über den Borsäuregehalt etc. 141.

Gärungschemie und Bakteriologie. M. Emm. Pozzi-Escot, Erhebliche Fehlerquelle bei der Unters. der Diastasen 142. — Ed. v. Freudenreich, Milchsäurefermente und Käsereifung 142. — M. Emm. Pozzi-Escot, Die Jacquemase, eine neue, aus dem japanischen Koji extrahierte und durch „Eurotium Orizae" abgesonderte reduzierende Diastase 142. — Berthold Heinze, Beziehungen der sogen. Alinitbakterien [Bac. Ellenbachensis α-Caron] zu dem Bac. megatherium de Bary, bezw. zu den Heubacillen [Bac. subtilis Cohn] 142. — Th. Remy, Bodenbakteriologische Studien 143. — Gerlach und Vogel, Stickstoffsammelnde Bakterien 143. — W. Beijerinck, Vergleichende Unterss. über die Anhäufung von Ureumbakterien etc. 144. — G. Galeotti u. E. Zardo, Über einen aus dem „Murex bradatus" isolierten pathogenen Mikroorganismus etc. 144. — Charrin u. Guillemonat, Veränderungen von Einwirkung und Natur der Sekretionen eines pathogenen Mikroben 144.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Engels, Das Schumburg'sche Verfahren der Trinkwasserreinigung mittels Brom 145. — Daniel D. Jackson, Die Fällung von Eisen etc. durch Einwirkung von Bakterien 145. — F. R. O'Shaughnessy, Die Abwässer von Birmingham etc. 146.

Pharmazeutische Chemie. C. Hartwich, Über die Bubimbirinde aus Kamerun 146. — Hans Helch, Die Identitätsreaktionen des Pilocarpinum hydrochloricum 146. — E. Aweng, Zur Kenntnis des wirksamen primären Glucosids der Frangularinde 147. — G. P. Drossbach, Über Cerium oxalicum medicinale 147. — Ph. Ludewig, Zur Prüfung von Codeïnum phosphoricum nach dem D. A.-B. IV 147. — K. Feist, Über den Mineralkermes 147. — Neue Arzneimittel etc. 148.

Mineralogische und geologische Chemie. A. Hamberg, Über das sog. Krystallwasser etc. 149. — F. Kovář, Chemische Unters. einiger bulgarischer Mineralien 149; Chemisch mineralogische Mitteilungen 150. — F. Janda, Über das Uranpecherz etc. 150. — C. Schmidt, Über einen zweiten Scheelitkrystall etc. 151. — N. Kurnakoff, Verhältnisse der Glaubersalzausscheidung im Karabugas 151. — J. Antipoff, Ein dem Voglit ähnliches Uranmineral 151; Über natürliches Zinkoxyd etc. 152. — K. Charitschkoff, Über Naphta etc. 152. — N. Kurnakoff, Chemische Zusammensetzung einiger Salzseen in der Krim 152.

Analytische Chemie. J. F. Hoffmann, Verfahren und Apparat zur Bestimmung des Wassergehaltes in festen Körpern etc. 152. — Sydney Young u. Emily C. Fortey, Fraktionierte Destillation als quantitative analytische Methode 153. — C. Stiepel, Diffusionsapparat zur Wertbestimmung der Rüben 153. — Westhoff, Neuer Apparat zur Bestimmung von Kohlenstoff etc. 154. — Ivo Deiglmayr, Verfahren zur selbstthätigen Regulierung der Kohlensäure- oder Stickstoffentwickelung bei Verbrennungen 154. — O. Mohr, Zur Bestimmung der diastatischen Kraft nach Lintner 154. — William Naylor, Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs 155. — S. R. Trotman u. H. Peters, Die Bestimmung von Nitraten in Wasser etc. 155. — C. Aschman, Bestimmung der Gesamtphosphorsäure etc. 155. — J. Legrand, Bestimmung der Superphosphate 156. — V. Thomas, Unterss. über das Thallium etc. 156. — Erwin Rupp u. Ludwig Krauss, Maßanalytische Bestimmung von Quecksilber etc. 156. — G. W. Chlopin, Ein neues Reagens auf Ozon 157. — Utz, Zur Halphen'schen Reaktion auf Baumwollsamenöl 157. — Hans Kreis, Neue Farbenreaktion des Thiophens 157. — J. J. A. Wijs, Die Jodzahlbestimmung etc. 158. — S. R. Trotman u. H. Peters, Die Analyse von Leberthranen für Gerbzwecke 158. A. Cardoso-Pereira, Verunreinigungskoeffizienten der Branntweine 159. — A. Wangerin und D. Vorländer, Die Titration des Indigos etc. 159. — Herbert C. Reed, Analyse von Gerbmaterialien: Filtrierpapiere und lösliche Substanz 159. — Wilh. Thörner, Probenahme von Holzstoff etc. 160. — E. G. Clayton, Die technische Unters. von Leim 160. — Clifford Richardson, Die Bestimmung von Paraffin etc. 160. — J. Freundlich, Vereinfachte Probenahme zur Rauchgasanalyse 161.

Technische Chemie. H. Mennicke, Elektrochem. Entzinnung der Weißblechabfälle etc. 161. — J. A. Bradburn, Verbesserungsfähige Teile des Ammoniak-Sodaprozesses 162. — Paul Rohland, Plastizität der Thone 162. — Em. Lecocq, Über Martinschlacken 162. — Eug. Prost u. Eug. Lecocq, Rösten fluorhaltiger Blenden 162. — Josef Rieder, Elektrolytisch erzeugtes Schwefelkupfer 163. — P. Mumme, Hefewäsche mit schwefligsaurem Kalk 163. — E. C. Kayser, Zur Verwertung des Paranitranilinrots etc. 163. — Ad. Baeyer, Geschichte der Indigosynthese 163. — Ch. Coffignier, Löslichkeit einiger weicher Harze 163. — R. A. Reiss, Verwendung von Harn etc. 163. — J. Merritt Matthews, Einwirkung von Natronlauge auf Wolle 164. — Ed. Donath u. B. M. Margosches, Zur Unterscheidung der Kohlenstoff- und Kohlenarten 164. — Robert Job und J. B. Young, Arsengehalt pennsylvanischer Anthracite 165. — Raymond Ross u. J. P. Leather, Die Konstitution der Gasöle 165. — Leopold Singer, Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse etc. 165. — A. Ragosine, Über Schmierölfabrikation in Baku 165. — V. B. Lewes, Anwendung von Wassergas etc. 166. — Auer von Welsbach, Geschichte der Erfindung des Gasglühlichtes 166. — H. C. Aspinwall, Stabilitätsproben für rauchloses Pulver etc. 167.

Bibliographie 167. — **Patente** 168.

Namenregister.

Abegg, R. 88.
Antipoff, J. 151. 152.
Armstrong, H. E. 85.
Arnaud, A. 105.
Artari, A. 136.
Aschmann, C. 155.
Aspinwall, H. C. 167.
Autenrieth, W. 98.
Aweng, E. 147.
Baeyer, A. 163.
Beijerinck, W. 144.
Bertrand, G. 133.
Biehringer, J. 111.
Bier, L. 138.
Bordelius, S. 106.
Bouzat 100.
Bradburn, J. A. 162.
Bülow, C. 117.
Busch, A. 111.
Cardoso-Pereira, A. 159
Charabot, E. 137.
Charitschkoff, K. 152.
Charrin 144.
Chattaway, F. D. 111.
Chlopin, G. W. 157.
Clayton, E. G. 160.
Coffignier, C. 163.
Collet, A. 116.
Cremer, J. 135.
Crofts, J. M. 109.
Crossley, A. W. 115.
Deiglmayr, I. 154.
Deussen, E. 124.
Dimroth, O. 112.
Ditmar, R. 109.
Donath, E. 164.
Doyon, M. 137.
Drossbach, G. P. 147.
Dubois, R. 100.
Edinger, A. 138.
Egli, K. 94.
Engels 145.
Erlenmeyer jr., E. 119.
Feist, K. 129. 147.
Fischer, O. 91.
Fortey, E. C. 103. 104. 105. 153.
Fosse, R. 124.
Fourneau, E. 131.
Freudenreich, E. v. 142.
Freundlich, J. 161.
Fuchs, J. 128.
Galeotti, G. 144.
Gaus, W. 88.
Gérard, E. 137.
Gerlach 143.
Gilbody, A. W. 108.
Glinka, K. 96.
Grabski, F. v. 130.
Gramont, A. de 89.
Grotowsky, H. 117.
Guillemonat 144.
Guinchant, J. 95.
Hamberg, A. 149.
Hartwich, C. 146.
Hébert, A. 137.
Heffter, A. 141.
Hehner, O. 99.
Heinze, B. 142.
Helch, H. 146.
Henderson, G. G. 106.
Hewitt, J. T. 124.
Hilger, A. 109.
Hoffmann, J. F. 152.
Innes, W. R. 85.
Ipatjew, W. 106.
Jackson, D. D. 145.
Janda, F. 150.
Job, R. 165.
Jurisch, K. W. 94.
Kasanezky, P. 96. 100.
Kayser, E. C. 163.
Kehrer, E. A. 125.
Knoevenagel, E. 128.
Koch, M. 134.
Koerber, H. 110.
Kovář, F. 149. 150.
Krauss, L. 156.
Kreis, H. 157.
Kuenen, J. P. 90.
Kurbatoff, W. J. 89.
Kurnakoff, N. 151. 152.
Leather, J. B. 165.
Lecocq, E. 162.
Legrand, J. 156.
Lewes, V. B. 166.
Ludewig, P. 147.
Mac Gregor, J. G. 89.
Marchlewski, L. 137. 138.
Margosches, B. M. 164.
Matthews, J. M. 164.
Matuschek, J. 85.
Meine, W. 110.
Mennicke, H. 161.
Menschutkin, N. 86.
Mikeladse, W. 106.
Minguin, J. 101.
Moerman, L. 138.
Mohr, O. 154.
Morel, A. 137.
Morgan, G. T. 111.
Morrell, R. S. 109.
Mumme, P. 163.
Muschinski, P. 118.
Naylor, W. 155.
Neimann, W. 104.
Neuberg, C. 104.
Neumann, R. O. 141.
Niementowski, S. 122.
Orlow, N. 99. 100.
Orton, K. J. P. 110.
O'Shaughnessy, F. R. 146.
Pauly, H. 126.
Peters, H. 155. 158.
Petrenko, G. 95.
Pfuud, A. H. 95.
Platner, G. 85.
Polenske, E. 141.
Pozzi-Escot, M. E. 137. 142.
Prentice, D. 106.
Prosin, M. 121.
Prost, E. 162.
Rabe, W. O. 87.
Ragosine, A. 165.
Rakowski, E. 122.
Rây, P. C. 100.
Reed, H. C. 159.
Reformatsky, S. 107.
Reiss, R. A. 163.
Remy, T. 143.
Renz, C. 127.
Richardson, C. 160.
Rieder, J. 163.
Robson, W. G. 90.
Rogow, M. 115.
Rohland, P. 162.
Rosenfeld-Freiberg, M. 86.
Rosinger, H. 104.
Ross, R. 165.
Rost, E. 139.
Rothenfusser, S. 109.
Rubner 140.
Rupp, E. 100. 156.
Sabanejeff, A. 121. 122.
Schmidt, C. 151.
Schmidt, J. 87.
Semmler, F. W. 123.
Shirasawa, H. 133.
Silberrad, O. 107.
Singer, L. 165.
Skritzky, N. 103.
Soldaini, A. 131.
Sprankling, C. H. G. 108.
Steele, B. D. 87.
Stiepel, C. 153.
Tammann, G. 89.
Tervet, J. N. 124.
Thörner, W. 160.
Thomas, V. 97. 156.
Traube, J. 90.
Treupel, G. 138.
Troeger, J. 110.
Trotman, S. R. 155. 158.
Tschirch, A. 133. 134. 135.
Utz 157.
Vogel 143.
Vorländer, D. 159.
Voswinckel, H. 112.
Wahl, W. 97.
Walden, P. 91. 93.
Wangerin, A. 159.
Weber, C. O. 136.
Welsbach, A. v. 166.
Westhoff 154.
Wijs, J. J. A. 158.
Willstätter, R. 131.
Winkelmann, A. 101.
Wislicenus, W. 110.
Wood, R. W. 95.
Young, J. B. 165.
Young, S. 86. 103. 104. 105. 153.
Zardo, E. 144.
Zirngiebl, H. 101.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 30. Juni 1902.

12k. K. 20959. **Gaswasserverarbeitung**, Einrichtung zur — in ununterbrochenem Betriebe. Heinrich Koppers, Carnap b. Essen a. Ruhr. 12/3. 1901.

26d. B. 30626. **Rhodanammonium**, Verfahren zur Gewinnung von — aus Steinkohlengas. The British Cyanides Company, Limited, Oldbury, Engl. 21/12. 1901.

78c. W. 18182. **Schwefel**, Verfahren zum Mahlen und Sichten von — und anderen leicht entzündbaren Stoffen. Dr. A. Walter, Neapel. 9/9. 1901.

85a. V. 4524. **Kohlensäure**, Apparat zur Ausführung des durch Patent 120589 geschützten Verfahrens zum Imprägnieren von Wasser mit —; Zus. z. Pat. 120589. Charles Vogt, Mülhausen i. Els. 10/1. 1902.

3. Juli 1902.

1a. S. 15093. **Thomasprozess**, Verfahren zur Scheidung des beim — fallenden Konvertauswurfes

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band II. Nr. 2. 9. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Henry E. Armstrong, *Chemische Veränderung und elektrische Leitfähigkeit von Gasen.* Im Anschlufs an Arbeiten verschiedener Autoren und an eigene frühere Berichte, über deren Einzelheiten das Original einzusehen ist, entwickelt Vf. den Gedanken, dafs in gasförmigen Systemen Rkk. nur dann vor sich gehen können, wenn irgend ein Elektrolyt (nicht nur reines W., sondern aufserdem bestimmte leitende Verunreinigungen) vorhanden ist. Ein gutes Beispiel hierfür bildet das Verhalten von Knallgas (BAKER, Proceedings Chem. Soc. **1902**. 40; C. **1902**. I. 741). Die Wirkungen, welche gewöhnlich der „strahlenden Materie" zugeschrieben werden, lassen sich ganz wohl auf Eigenschaften der schweren Materie zurückführen, wie an dem Beispiel einer Silberelektrode in einer CROOKES'schen Röhre gezeigt wird. Die Erscheinungen der Lumineszenz beruhen auf oscillierenden und entgegengesetzt gerichteten chemischen Veränderungen (Oxydation und Reduktion oder Polymerisation und Aufhebung derselben). Die neuere Litteratur über Elektronen bedarf einer kritischen Sichtung; auf jeden Fall müssen die Erscheinungen der Leitfähigkeit in Gasen zunächst eingehender untersucht werden, bevor sichere Schlüsse gezogen werden können. (Chem. News **85**. 241—43. 23/5. 253—54. 30/5.) BÖTTGER.

Gustav Platner, *Die Maxwell'sche Theorie der Elektrizität und ihre Bedeutung für die Elektrolyse.* Der Vf. glaubt, dafs der Energieverbrauch bei der Elektrolyse nach der Dissociationstheorie nur durch die Reibung der Jonen zustandekomme. Da diese Theorie daher die Energieverhältnisse unmöglich richtig angeben könne, sieht sich der Vf. veranlafst, eine andere Theorie mathematisch zu entwickeln. Diese Theorie führt u. a. zu dem Schlufs, dafs die Elektrolyse so verläuft, dafs das Minimum an JOULE'scher Wärme dabei frei wird. Auf eine Darlegung der Theorie selbst kann verzichtet werden. (Elektrochem. Ztschr. **9**. 55—63.) BODLÄNDER.

J. Matuschek, *Über die Einwirkung fester Körper auf einander.* Anknüpfend an die Arbeit von ROHLAND (Chem.-Ztg. **26**. 225; C. **1902**. I. 948) teilt Vf. eine von ihm beobachtete Rk. fester Körper mit. Beim Zusammenreiben von $NaNO_2$ und $ZnCl_2$ bildet sich Zinknitrit, welches Vf. früher bereits in krystallinischem Zustande dargestellt hat. (Chem. Ind. **25**. 207; C. **1902**. I. 1266.) Magnesiumnitrit bildet sich beim Schütteln von Natriumnitrit und Magnesiumsulfat nach Anwärmung auf 40° C. Chlorbarium und Natriumnitrit bilden erst bei längerem Erhitzen auf dunkle Rotglut Bariumnitrit. Sehr energisch reagieren Chloride von Al und Sn auf Natriumnitrit, besonders stark aber Eisenchlorür und Eisenchlorid. (Chem.-Ztg. **26**. 526—27. 11/6. Technologisches Laboratorium der technischen Hochschule in Charlottenburg.) WOY.

William Ross Innes, *Der Einflufs der Temperatur auf Association in Benzollösung und der Wert der molekularen Siedepunktserhöhung für Benzol bei verschiedenen Temperaturen.* (J. Chem. Soc. London **81**. 682—706. Juni. Liverpool. University College. — C. **1902**. I. 620.) FAHRENHORST.

Sydney Young, *Über den Dampfdruck und die Siedepunkte von Flüssigkeitsgemischen. I.* (J. Chem. Soc. London **81**. 768—76. Juni. Bristol. University College. — C. **1902**. I. 1314.) FAHRENHORST.

Sydney Young, *Die Siedepunktskorrektion von Flüssigkeiten vom beobachteten auf den Normaldruck.* (J. Chem. Soc. London **81**. 777—83. Juni. Bristol. University College. — C. **1902**. I. 1314.) FAHRENHORST.

N. Menschutkin, *Untersuchung des Einflusses von Seitenketten auf die Eigenschaften von Kohlenstoffverbindungen mit offenen und geschlossenen Ketten.* 7. Abhandlung. *Über die Vereinigungsgeschwindigkeiten einiger heterocyklischen Verbindungen mit Bromhydrinen.* Nach dem vom Vf. festgelegten Verfahren wurde die Vereinigungsgeschwindigkeit von 2 Mol. Base mit 1 Mol. Bromhydrin (Methyl-, resp. Allylbromid) in 15 Volumen Benzol bei 100° gemessen. Folgende Tabelle giebt eine Übersicht der Versuchsergebnisse:

	Konstante für C_3H_5Br	Konstante für CH_3Br
Pyridin	276	578
α-Pikolin	55	213
β-Pikolin	435	—
α-Methyl-β'-äthylpyridin	65	346
Piperidin	20 575	35 692
α-Pipekolin	6 826	—
d-Coniin	2 684	10 485
β-Pipekolin	28 109	—
Chinolin	29	96
Isochinolin	365	645
α-Methylchinolin	—	23
γ-Methylchinolin	—	159
o-Toluchinolin	0	0
m-Toluchinolin	0	76
p-Toluchinolin	34	115
Xylochinolin	0	—
Tetrahydrochinolin	300	177
Tetrahydro-o-toluchinolin	284	187
Tetrahydro-m-toluchinolin	349	247
Tetrahydro-p-toluchinolin	610	368

Man sieht also auch hier, wie beim Benzolring, ein Anwachsen der Konstante durch eine Seitenkette in *m*- und *p*-Stellung zum Stickstoffatom, eine Verminderung derselben bei *o*-Stellung. Die Analogie mit direkten Benzolabkömmlingen ist sonst eine sehr entfernte, nur bei der Tetrahydrochinolinreihe ist sie stark ausgeprägt, was für BAMBERGER's Annahme, daſs in diesen Verbb. der Benzolkern fertig gebildet vorliegt, spricht. Zum Schluſs resumiert Vf. die Ergebnisse dieser und früherer Arbeiten. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 411—22. 26/5. St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

M. Rosenfeld-Freiberg, *Über die Bildungsgeschwindigkeit einfacher Äther.* Vf. erweitert auf Vorschlag MENSCHUTKIN's das Material von SAGREBIN, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 711; C. **99**. I. 1059, indem er die Bildungsgeschwindigkeit von Äther aus Benzolsulfosäureestern und primären Grenzalkoholen miſst. Folgende Konstanten werden erhalten (die Zahlen für Benzolsulfosäureäthylester sind der Arbeit SAGREBIN's entnommen):

Benzolsulfosäureester	Methylalk.	Äthylalk.	Propylalk.	Isobutylalk.	Isoamylalk.
Benzolsulfosäuremethylester	3019	1562	1137	772	827
Benzolsulfosäureäthylester	2311	1130	816	498	546
Benzolsulfosäurebutylester	584	228	171	96	115
Benzolsulfosäureisoamylester	608	268	195	123	137.

Die Resultate bestätigen die Theorie MENSCHUTKIN's über den Einfluſs von Seitenketten. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 422—30. 26/5. St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

Josef Schmidt, *Beitrag zur Berechnung der Atomgewichte*. Es wird die Annahme gemacht, daſs die Atome aus einem chemisch wirksamen Teile und einem chemisch unwirksamen Rest bestehen. Die chemische Anziehung ist proportional dem Produkt aus den chemisch wirksamen Mengen. Über die Gröſse der wirksamen und unwirksamen Teile werden gewisse Annahmen gemacht, die eine Berechnung der Atomgewichte gestatten, deren Resultate angenähert mit den wahren Atomgewichten übereinstimmen. (Z. anorg. Ch. **31**. 146—53. 16/5. Düsseldorf.) BODLÄNDER.

W. O. Rabe, *Über die Löslichkeit analoger Salze*. Im Anschluſs an die Abhandlung von ROSSI (Gaz. chim. ital. **31**. II. 503; C. **1902**. I. 171) prüfte der Vf., ob auch zwischen Thallium- und Alkalisalzen sich ähnliche einfache Beziehungen ergeben, wie sie ROSSI bei Salzen von Metallen der gleichen Gruppe des periodischem Systems konstatierte. Einfache Beziehungen fand er nur zwischen Thallium- und Kaliumsalzen. Es ist z. B. das Verhältnis der Molekulargewichte von Thallosulfat und Kaliumsulfat 2,89, das der Löslichkeiten bei 15° 0,46, das Verhältnis beider Zahlen zu einander ist nahezu 6, d. h. die in 1000 g W. gelösten Moleküle beider Salze stehen nahezu im Verhältnis 1 : 6. Bei 62° ist das Verhältnis 1 : 4. (Daſs bei dazwischen liegenden Temperaturen die Zahlen jedes beliebige Verhältnis zwischen 1 : 4 und 1 : 6 haben müssen, daſs also rationale Verhältnisse nur bei willkürlich herausgegriffenen Temperaturen zufällig eintreten, wird vom Vf. nicht beachtet. Ref.) (Z. anorg. Ch. **31**. 154—56. 16/5. München, Mineralog. Inst.) BODLÄNDER.

B. D. Steele, *Die Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässerigen Lösungen und die Existenz komplexer Ionen*. Im Anschluſs an frühere Veröffentlichungen (Proceedings Chem. Soc. **17**. 5; London Chem. Soc. **79**. 414; Z. f. Elektrochemie **7**. 618. 729; Proc. Royal Soc. London **68**. 358; C. **1901**. I. 492. 990; II. **9**. 257. 455) beschreibt Vf. sein zunächst allerdings nur auf konz. Lsgg. anwendbares, eine Erweiterung der MASSON'schen Methode (Z. physik. Ch. **29**. 501; C. **99**. II. 513) darstellendes Verf., die Wanderungsgeschwindigkeiten von Anionen und Kationen aus dem Vorrücken der Grenze elektrolysierter Lösungspaare zu bestimmen. Das Prinzip des Verfassers besteht darin, daſs ein wss. Elektrolyt (z. B. $BaCl_2$) zwischen zwei gelatinierten Abteilungen mit gel. Indikatoren (hier Natriumacetat an der Anode, $MgCl_2$ an der Kathode) eingeschlossen ist. Den einfachsten App. hierfür zeigt Fig. 1. *A*—*B* wird mit dem betreffenden Elektrolyten gefüllt; oben oder unten können mittels Schliffe zwei Kammern *CC*—*DD* (die ersteren, wenn die Indikatorlsg. eine geringere D. als die zu messende Lsg. besitzt) eingesetzt werden, in welchen sich die Gelatine *G* mit dem Indikator und darüber eine Schicht des wss. Elektrolyten befindet. Das Ansatzrohr *E* läſst die Fl. dauernd unter Atmosphärendruck stehen. Nach Stromschluſs rücken die Grenzen, die zuerst mit den Berührungsflächen zwischen Gelatine und der wss. Lsg. zusammenfallen, in die Röhre *AB* vor, mit einer Geschwindigkeit, die unter bestimmten Bedingungen nur durch die Natur des vorangehenden Ions und das Potentialgefälle bedingt wird. Die Grenzverschiebung wird auf Grund der Verschiedenheit des Brechungsvermögens der benachbarten Zonen mit Hilfe einer hinter dem Apparat befindlichen kleinen Gasflamme festgestellt.

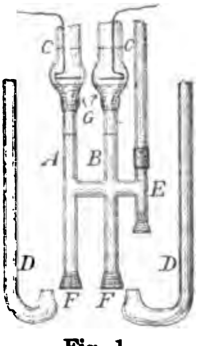


Fig. 1.

Für eine gute (d. h. unter konstantem Potentialgefälle mit konstanter Geschwindigkeit wandernde) Grenze ist namentlich erforderlich, daſs die spezifische Geschwindigkeit des Indikatorions geringer ist als die des zu messenden Ions, ferner daſs der Widerstand des Indikators den der Lsg., welcher er folgt, nur wenig übersteigt, und daſs das Potentialgefälle innerhalb bestimmter, experimentell festgestellter Grenzen liegt. Durch Anwendung geringer Stromstärken wurde das Schmelzen der Gelees, über deren Herstellung und Zus. das Original einzusehen ist, verhütet. In gewissen Fällen waren gute Grenzen nur schwierig, für NO_3' in HNO_3 überhaupt nicht zu erzielen, während andererseits manche Grenzen selbst bei Umkehr der Stromrichtung scharf blieben. — Indikatoren, die Hydrolyse erfahren können, muſsten der groſsen Geschwindigkeit von $H^{\cdot}$ und OH' wegen ausgeschlossen werden. — Die in kurzen Zeitintervallen mit guter Übereinstimmung gemessenen Verschiebungen der Anion- und der Kationgrenze geben direkt das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit beider Ionen, welches für weitere Berechnungen (Überführungszahl, Leitfähigkeit, Stromstärke) verwendet wurde.

Wie schon Hittorf, so fand auch Vf. bei den Ionen zweiwertiger Metalle im Gegensatz zu $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ ein Ansteigen der Überführungszahl mit wachsender Konzentration, wie folgender kurzer Auszug aus einer Tabelle zeigt:

Elektrolyt	Normalität	Überführungszahl d. Anions nach:			Indikatoren für das	
		Steele	Masson	Hittorf	Kation	Anion
KCl	0,5	0,490	0,495	0,509	LiCl	NaAc
	1	0,488	0,490	0,515		
	2	0,489	0,483	—		
MgCl	0,5	0,705	—	0,657	$CdSO_4$	NaAc
	1	0,722	—	0,670		
	2	0,740	—	0,697	$CuSO_4$	NaAc

Gegenüber den Zahlen von Hittorf zeigen diejenigen des Vf.'s nicht unerhebliche Differenzen (s. nachst. Ref.). — Daſs die Überführungszahl vieler Ionen nicht unabhängig von der Konzentration ist, und daſs man zuweilen für dasselbe Ion je nach Wahl des Salzes ungleiche Wanderungsgeschwindigkeiten erhält, wird nach dem Vf. weniger durch Veränderlichkeit der spezifischen Ionenbeweglichkeiten, als durch die Existenz komplexer Ionen bedingt, und zwar im Falle des Ansteigens der Überführungszahl des Anions mit der Konzentration durch komplexe Anionen (z. B. $MgCl_2 \cdot Cl_2''$). Bei den starken Ionen $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$, wo keine Neigung zur Komplexbildung vorhanden ist, ist auch die Überführungszahl konstant. Die Existenz komplexer Ionen, deren Einfluſs auf die Leitfähigkeit mathematisch behandelt wird, hat der Vf. in einigen Fällen experimentell nachgewiesen. (Z. physik. Ch. 40. 689—736. 20/5. Breslau.) Böttger.

R. Abegg u. W. Gaus, *Beiträge zur Theorie der direkten Bestimmungsmethode von Ionenbeweglichkeiten.* Anknüpfend an die Arbeit von Steele über die Messung von Ionengeschwindigkeiten (s. vorstehendes Referat) erörtern die Vff. den Einfluſs der Ausgangskonzentration der an einander grenzenden Elektrolyte und den Grund der Differenzen zwischen der Hittorf'schen und der Steele'schen Methode. Die Indikatorkonzentration im Gelee muſs der Konzentration des Mittelelektrolyten mindestens äquivalent sein, da beispielsweise im Falle geringerer Konzentration des Anionindikators das Verhältnis V : U (V die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions, U die des Kations, zu klein erscheint. Durch eine Abänderung des Steele'schen App., bezüglich deren auf das Original verwiesen werden muſs, wurde es möglich,

auch die Beweglichkeit der langsamst wandernden Ionen zu ermitteln. — Die Abweichungen der STEELE'schen Überführungszahlen von den HITTORF'schen sind, wie die Vff. experimentell festgestellt haben, nicht auf eine Beeinflussung durch variable Stromstärke zurückzuführen, sondern darauf, dafs selbst durch die relativ dicken Gelatineschichten die elektrolysierte Fl. kataphoretisch transportiert wird. Unter Berücksichtigung des Betrages der Kataphorese, der an der Verschiebung der Grenzen der Flüssigkeitsniveaus oberhalb des Indikatorgelees (s. vorstehendes Ref.) gemessen wurde, ergiebt sich eine gute Übereinstimmung der HITTORF'schen u. der STEELE'schen Methode. Wurde im Falle der KCl-Lsg., wo sich deutlich ein Transport der Lsg. im Sinne des positiven Stromes zeigte, der Abfall an der K/Li-Seite und der Anstieg an der $Cl/C_2H_3O_2$-Seite zur Korrektur von U, bezw. V verwendet, so ergab sich die Überführungszahl V/U + V = 0,508 (statt 0,490 ohne Korrektur), in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem Wert 0,513 nach HITTORF's Methode. In analoger Weise würden jedenfalls auch die übrigen Zahlen STEELE's um einen geringen Betrag zu ändern sein. Zum Schlufs geben die Vff. eine Verbesserung der Beobachtungsmethode an. (Z. physik. Ch. **40**. 737—45. 20/5. Breslau. Chem. Lab. d. Univ.)
BÖTTGER.

J. G. **Mac Gregor**, *Über die Erniedrigung des Gefrierpunktes in wässerigen Lösungen von Elektrolyten.* (Elektrochem. Ztschr. **9**. 50—55. — C. **1900**. II. 1227.)
BODLÄNDER.

A. **de Gramont**, *Über die durch eine Selbstinduktion in einigen Dissociationsspektren hervorgerufenen Veränderungen.* Wie früher bei H, Luft, S, Se, Te und P beobachtete jetzt der Vf. auch bei As, Sb, Graphit, Si und Se, dafs bei Einschaltung einer Selbstinduktion in den Stromkreis gewisse sehr charakteristische Linien des Funkenspektrums schwächer werden oder verschwinden. Der Vf. deutet dies im Sinne der Anschauungen von LOCKYER und HEMSALECH dahin, dafs die Dämpfe der Elemente aus Bestandteilen verschiedener Beschaffenheit, namentlich von verschiedener Leitfähigkeit bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1205—07. [26/5.*].)
BODLÄNDER.

G. **Tammann**, *Über die Beziehungen zwischen dem krystallinischen und flüssigen Zustande.* Vf. giebt eine zusammenfassende Übersicht seiner Arbeiten seit 1896 über obige Materie. Vgl. Livre jubilaire dédié à H. A. LORENTZ **1900**. 108; Z. physik. Ch. **25**. 441; **28**. 17; WIEDEMANN's Ann. **68**. 563; Ann. der Physik. **2**. 1; **3**. 161; **6**. 65 74; **8**. 198. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. Physikal. Teil. 67—153. 26/5.)
DAUGE.

W. J. **Kurbatoff**, *Über den Zusammenhang zwischen latenter Verdampfungswärme und Dampfdichte.* Der experimentelle Teil der Arbeit berührt die Frage über den Dissociationszustand gasförmigen u. flüssigen *salzsauren Anilins.* Eine direkte Dampfdichtebestimmung ist wegen der Einw. des Dissociationsprod. HCl auf Hg unausführbar. Vf. bestimmte daher die latente Verdampfungswärme und berechnete nach der CLAUSIUS-CLAPEYRON'schen Formel die Dampfdichte. Zu diesem Endzweck bringt die Arbeit eine Methode der Verdampfungswärmebestimmung leicht erstarrender Stoffe. Bestimmt wurde die Verdampfungswärme von salzsaurem Anilin bei verschiedenen Drucken, die Wärmekapazität der flüssigen Phase und die Siedekurve des Stoffes. Aus den schliefslichen Resultaten sei angeführt, dafs salzsaures Anilin bei seinem Kp. vollständig dissociiert ist, 15° unterhalb des Kp. sind 10% undissociiert. Der Dissociationsgrad der flüssigen Phase ist äufserst gering.

Die Arbeit enthält im übrigen eine ausführlich Monographie über die TROUTON'sche Regel und eine neue Darlegung dessen, dafs die Konstante von LINEBARGER falsch abgeleitet ist u. nur zufälligerweise innerhalb kleiner Intervalle den Thatsachen

Rechnung trägt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 250—87. 2/4. [27/2.] St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

J. P. Kuenen u. W. G. Robson, *Thermale Eigenschaften von CO_2 und Äthan.* Die in seiner früheren Arbeit (Philos. Mag. **6**. 149) mitgeteilten Dampfdruckmessungen dienen zusammen mit dem von anderen Autoren (AMAGAT, BEHN, MATHIAS, YOUNG, TAMMANN) gelieferten Zahlenmaterial als Unterlage für theoretische Erörterungen und Berechnungen mit Rücksicht auf die allgemeine Zustandsgleichung. Mit $SnCl_4$ und CCl_4 gehorcht CO_2 dem Gesetz der korrespondierenden Zustände und ist in diesem Sinne eine normale (nicht associierte) Substanz. Dagegen ist die Regel von der geraden Mittellinie bei den angewandten (unter 0° liegenden) Temperaturen nicht streng gültig, sondern statt der geraden dient eine zur Temperaturaxe ein wenig konvex gekrümmte Linie als Ausdruck der Beziehung zwischen Dichte (d. h. der halben Summe der Dichten von Fl. und Dampf) und Temperatur. — Aus den Dichten von festem, flüssigem und dampfförmigem CO_2 lassen sich die latente Verdampfungswärme, wie die Schmelz- und die Sublimationswärme berechnen. Die latente Verdampfungswärme steigt, wenn man von der kritischen Temperatur abwärts geht, zuerst rasch, dann langsamer und zuletzt bei sehr tiefen Temperaturen wieder schneller. Im Tripelpunkt, wo gasförmiges, flüssiges und festes CO_2 zusammen bestehen können (—56,24° und 5,10 Atmosphären) beträgt die latente Verdampfungswärme 86,1 Cal., die l. Sublimationswärme 129,9 Cal., die l. Schmelzwärme mithin (als Differenz) 43,8 Cal. Aus der letzteren Zahl wird gefunden, daſs 47,9 Atmosphären (nach TAMMANN 50), den F. um 1 Zentigrad verschieben. Die Sublimationswärme fällt mit sinkender Temperatur; beim Kp. (—78,32°) beträgt sie 121 Cal.

Bei Äthan, verglichen mit CCl_4, zeigen sich Abweichungen vom Gesetz der übereinstimmenden Zustände, die jedoch möglicherweise auf ungenügende Reinheit des Materials zurückzuführen sind. Die kritischen Daten des Äthans sind 305,05°, 48,43 Atmosphären und 4,84 ccm pro Gramm. Um einen angenäherten Wert für die latente Verdampfungswärme von Äthan bei verschiedenen Temperaturen zu finden, wurden statt der unbekannten Dichten von Fl. u. Dampf die entsprechenden Werte für CCl_4 eingesetzt; dabei ergab sich, daſs die Verdampfungswärme des Äthans sich mit der Temperatur in analoger Weise verändert wie bei CO_2. (Philos. Mag. [6] **3**. 622—30. Juni. Dundee. University College.) BÖTTGER.

J. Traube, *Theorie der kritischen Erscheinungen und der Verdampfung.* Vf. knüpft an Verss. verschiedener Forscher an, nach denen beim kritischen Punkt einer Fl. und oberhalb desselben trotz scheinbarer Homogenität doch Verschiedenheiten bestehen können. So ist die Lichtbrechung unter Umständen in verschiedenen Schichten ungleich (RAMSAY) infolge von Dichteunterschieden (CAILLETET u. COLARDEAU), die selbst mehrere Grade über der kritischen Temperatur noch nach längerer Zeit bestehen, wie folgender Vers. von BATELLI zeigt: Wird in den einen von zwei durch ein enges Rohr verbundenen Glasbehältern Ä. gefüllt und der App. über die kritische Temperatur erhitzt, so kondensiert sich beim Abkühlen die Fl. immer auf derselben Seite. DE HEEN und DWELSHAUVERS-DERY haben gezeigt, daſs im kritischen Punkt und noch darüber der Dampf bei demselben Druck verschiedene DD. haben kann (s. auch GALITZIN und WILIP, Bull. Acad. St. Pétersb. [5] **11**. 117; C. **1901**. I. 901). — Der Vf. bestätigt die Verss. und bekämpft die gegen ihre Auslegung erhobenen Einwände, um hierauf eine besondere Hypothese zu entwickeln. Danach besitzt das Eigenvolum des Moleküls (die Gröſse b in der Zustandsgleichung), das nach VAN DER WAALS (Z. physik. Ch. **38**. 257; C. **1901**. II. 841) mit der Temperatur veränderlich ist, für den gasförmigen und den flüssigen Zustand verschiedenen Wert, und zwar so, daſs bei der Vergasung b eine sprungweise Vergröſserung auf den doppelten Betrag erfährt.

In jeder Fl. sind nach dem Vf. gasogene und liquidogene Teilchen (Gasonen und Fluidonen) anzunehmen; beim absoluten Nullpunkt verschwinden die ersteren, während bei mittleren Temperaturen bestimmte Gleichgewichtszustände zwischen beiden Arten bestehen. Die im allgemeinen beschränkte Löslichkeit beider Molekülgattungen in einander wird im kritischen Punkt zu einer unbeschränkten (allerdings mit endlicher Geschwindigkeit); dagegen findet die vollständige Umwandlung der liquidogenen Teilchen erst bei einer noch höheren Temperatur, dem absoluten Vergasungspunkte, statt, oberhalb dessen nur gasogene Teilchen bestehen können.

Hieraus ergeben sich weitere Folgerungen: Die Gleichung von VAN DER WAALS kann unter Annahme zweier verschiedener *b*-Werte mit den Thatsachen besser in Einklang gebracht werden; die Biegung der Isothermen in der Nähe des kritischen Punktes wird verständlich, das sogenannte dritte Volum realisierbar (indem beim Übergang der liquidogenen Teilchen Druck und Volum gleichzeitig wachsen). Übereinstimmende Temperaturen sind solche, bei denen das Verhältnis gasogener Teilchen zur Gesamtzahl der Moleküle für alle Fll. dasselbe ist. — Bezüglich der Berechnung der Verdampfungswärme unter Berücksichtigung der Änderung von *b*, sowie der Gasogenisierungswärme aus der Verschiebung des oben erwähnten Gleichgewichts sei auf die Ausführungen und Tabellen des Originals verwiesen. — Am Schluſs wendet Vf. seine Hypothese auf die Theorie der Lsgg. an; unter der Voraussetzung, daſs der Dampfdruck einer Lsg. in erster Linie der Zahl der gasogenen Teilchen proportional ist, und daſs die Auflösung eines Körpers die Zahl der gasogenen Teilchen durch Bindung vermindert, ergeben sich die RAOULT'schen Dampfdruckgesetze und die Gesetze der osmotischen Theorie; endlich kann man auch die Absorption von Gasen, sowie gewisse merkwürdige Erscheinungen bei der kritischen Lösungstemperatur (FRIEDLÄNDER, Z. physik. Ch. **38**. 385; C. **1901**. II. 966) zu obiger Hypothese in Beziehung setzen. (Ann. der Physik **8**. 267—311. 27/5. [Februar.] Berlin. Techn. Hochschule.) BÖTTGER.

Otto Fischer, *Notiz über einige Ionenphänomene bei Triphenylmethanfarbstoffen.* Löst man eine Spur *Rosanilin*, *Methylviolett* oder *Malachitgrün* in warmer verd. Salzsäure, setzt dann überschüssige konz. Salzsäure hinzu, bis die Lsg. gelb geworden, so läſst sich ein Punkt finden, bei welchem durch Eingieſsen der Lsg. in viel W. keinerlei Färbung mehr erscheint; gieſst man aber statt in W. in A., so treten die roten, violetten, grünen Ionen der Farbstoffe wieder auf. Dieselben Erscheinungen treten beim analogen Lösen der Farbstoffe in konz. Schwefelsäure ein. KEHRMANN und WENTZEL, welche dieses Phänomen beim Parafuchsin beschrieben haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3817), ohne die Verschiedenheit der Rk. mit Alkohol zu bemerken, gaben eine gegenüber der jetzigen Beobachtung nicht mehr haltbare Erklärung. Es handelt sich bei diesem Phänomen lediglich um Ionenreaktionen. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **1**. 281. 1/6. [10/5.] Erlangen. Univ.-Lab.) PRAGER.

P. Walden, *Über den mehrwertigen Sauerstoff.* Die vorliegende Abhandlung bildet eine Ergänzung zu der ersten Mitteilung des Vf.'s über den basischen O (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4185; C. **1902**. I. 263). Sie hat den Zweck, die Vorgeschichte der Lehre vom vierwertigen O wiederzugeben, zweitens die Daten hervorzuheben, die dem O auſser der Zwei- u. Vierwertigkeit noch andere Valenzen zuerkennen; endlich soll sie einen Beitrag zu der vom Vf. ausgesprochenen Ansicht über den amphoteren Charakter des vierwertigen Sauerstoffs (im Dimethylpyron) liefern.

I. Zur Geschichte der Vierwertigkeit der Sauerstoffs sei hervorgehoben, daſs die erste bestimmt formulierte Ansicht über die Vierwertigkeit des O 1864 von NAQUET (C. r. d. l'Acad. des sciences **58**. 381. 675) ausgesprochen worden ist; die erste Anwen-

dung dieser Ansicht zu Konstitutionszwecken verdanken wir H. BUFF, der das Wasserstoff- u. Bariumsuperoxyd auf Grund des vierwertigen O formuliert. Bezüglich der übrigen geschichtlichen Darlegungen sei auf das Original verwiesen. Erwähnt seien noch die Arbeiten von KANONNIKOFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 639; **33**. 61. 95. 197. 743; C. **1901**. I. 985. 1190; **1902**. I. 8), der auf Grund von spektrometrischen Messungen und der daraus abgeleiteten „wahren" Dichte für zahlreiche Verbb., wie Zimmtalkohol, Zimmtsäuren, Aceton etc., vierwertigen O angenommen hat.

II. Über die Ein-, bezw. Sechswertigkeit des Sauerstoffs. Schon von BLOMSTRAND (Chemie der Jetztzeit **1869**. 396) wurde hervorgehoben, daſs O auch einwertig fungieren könne; diese Anicht ist später noch von verschiedenen Forschern ausgesprochen worden. Bezüglich der Sechswertigkeit sei erwähnt, daſs dieselbe zuerst von L. MEYER (Moderne Theorien **1884**. 375) prinzipiell anerkannt wurde; später ist es wieder KANONNIKOFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 78. 81. 108. 208. 212. 275), welcher den sechswertigen Sauerstoff auf Grund seiner spektrometrischen Unterss. in verschiedenen Verbb., wie Mesityloxalsäureester, den beiden Naphtolen etc., annimmt.

III. Über den amphoteren Charakter des vierwertigen Sauerstoffs. Vf. hat bereits in seiner ersten Abhandlung über basischen O die Frage aufgeworfen, ob dem mehrwertigen O, speziell im Dimethylpyron, nicht auch saure Eigenschaften zukommen, und ist an der Hand von elektrischen Leitfähigkeitsmessungen zur Bejahung dieser Frage gelangt. Da die damals ausgeführten Verss. nach der eigenen Ansicht des Vf.'s prinzipiell nicht ganz einwandfrei schienen, hat Vf. zur Entscheidung jetzt einen anderen Weg beschritten. Wenn das Dimethylpyron wirklich saure Eigenschaften besitzt, so müſste dieser in W. beispielsweise schlecht leitende Körper in einem basischen Ionisierungsmittel einen relativ guten Elektrolyten liefern, genau, wie ein basisches Dimethylpyron in einem sauren ionisierenden Medium (z. B. flüssigem SO_2) ebenfalls eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit ergab (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4194; C. **1902**. I. 263).

Vf. hat zur Ausführung dieser Verss. als basisch ionisierendes Lösungsmittel Hydrazinhydrat (Kp_{761}. 118,5°) (spez. Leitfähigkeit = $3,4 \times 10^{-6}$ in reziproken Ohm) benutzt. Diese Verss., die bei 0° in einem luftdicht schlieſsenden Gefäſs mit blanken Platinelektroden ausgeführt wurden, ergaben, wie aus der kleinen Tabelle ersichtlich ist, daſs Dimethylpyron, in Hydrazinhydrat gel., einen guten Elektrolyten liefert:

$t = 0°$	v	Λ_1	Λ_2
	100	15,2	—
	200	20,4	—
	205	—	20,5
	420	—	23,9

(v Anzahl Liter, in denen 1 Mol.-Gew. gel. war; Λ dazugehöriges Äquivalentleitvermögen). Ein wahres binäres Salz, z. B. Tetraäthylammoniumjodid, giebt nur ein etwa doppelt so groſses Leitvermögen (für $v = 100$ ist $\Lambda = 33,14$).

Vf. führt diese Erscheinung auf eine Salzbildung zwischen Dimethylpyron und und Hydrazinhydrat zurück, da eine direkte Ionenbildung schwerlich anzunehmen ist. — Die Annahme eines sauren Charakters des vierwertigen O wird auch durch die Säurefunktionen des H_2O_2 nahegelegt, die durch Unterss. von BREDIG und CALVERT unzweifelhaft bewiesen sind (Z. f. Elektrochemie **7**. 622; C. **1901**. II. 14; Z. physik. Ch. **38**. 513; C. **1901**. II. 1142). Es läſst sich daher behaupten, daſs die den vierwertigen Sauerstoff enthaltenden Körper einen amphoteren Charakter aufweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1764—72. 24/5. [15. bezw. 28. März.] Riga. Physikochem. Lab. d. Polytechn.) HÖNIGSBERGER.

P. **Walden**, *Über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs.* Das Triphenylmethylchlorid, $(C_6H_5)_3CCl$, ist bereits von GOMBERG (Amer. Chem. J. **25**. 323) auf seine elektr. Leitfähigkeit gerprüft worden, zur Messung der etwaigen Hydrolyse in Triphenylcarbinol und Chlorwasserstoff; es ergab sich, daſs Lsgg. in Essigsäureäthylester keine meſsbare elektrische Leitfähigkeit zeigen. Dieses Resultat erschien dem Vf. von nur nebensächlicher Bedeutung für die Frage, ob etwa das Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3C\cdot OH$, einen basischen, das Triphenylmethylchlorid einen salzartigen Charakter besitze, weil Essigsäureäthylester ein Lösungsmittel von nur geringem Ionisierungsvermögen ist. Zur Entscheidung jener Frage wurden vergleichende Unterss. angestellt über die elektr. Leitfähigkeit von Triphenylcarbinol, Trimethylcarbinol, Triphenylmethylchlorid, Triphenylmethylchlorid + Zinnchlorid, Triphenylmethylbromid u. dessen Verb. mit Zinnbromid, ferner Methyljodid, Allyljodid, Benzylbromid, Jodessigsäureäthylester, δ-Phenylbromessigsäureisobutylester, ω-Bromstyrol, Jodbenzol, α-Bromnaphtalin, Tertiärbutyljodid, Dipentendihydrobromid u. Dipentendihydrojodid. Als Lösungsmittel diente flüssiges Schwefeldioxyd. Es ergab sich, daſs das *Triphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_3C\cdot OH$, ein relativ guter Elektrolyt ist, es wirkt — in fl. SO_2 — als eine Base, welche zwischen den tertiären Basen (wie Chinolin, Pyridin) und Dimethylpyron steht. Dagegen erwies sich das *Trimethylcarbinol*, $(CH_3)_3C\cdot OH$, als nichtleitend. Die basischen Eigenschaften des Phenylderivates können deshalb nicht auf die Anwesenheit des Sauerstoffs zurückgeführt werden; es muſs vielmehr den Phenylresten ein positivierender Einfluſs zugeschrieben werden. Im Einklang hiermit erwies sich das *Triphenylmethylchlorid*, $(C_6H_5)_3CCl$, als ein guter Elektrolyt, dessen Verhalten bei der Verdünnung ganz demjenigen von Monomethylammoniumchlorid, $CH_3\cdot NH_3Cl$, entspricht. Die *Doppelverbindung*, $(C_6H_5)_3CCl + SnCl_4$, erwies sich als vorzüglicher Elektrolyt, sie leitet besser als Triphenylmethylchlorid; die Leitfähigkeit des $SnCl_4$ allein ist dabei, wie besonders festgestellt wurde, eine sehr geringe. — *Triphenylmethylbromid*, $(C_6H_5)_3CBr$, erwies sich ebenfalls als sehr guter Leiter; die mit ihm erhaltenen Werte stehen denjenigen der qaternären Ammoniumsalze oder z. B. des Trimethylsulfoniumjodids, $(CH_3)_3SJ$, nahe.

Die Verbindungen Triphenylmethylchlorid und Triphenylmethylbromid sind also als Salze der Base $(C_6H_5)_3C\cdot OH$, Triphenylcarboniumhydroxyd, anzusprechen. Der einfachste Repräsentant der Carboniumbasen wäre $CH_3\cdot OH$, analog wie die Urtypen der Ammonium-, Sulfonium-, Oxonium-, Jodoniumbasen in den Körpern $NH_4\cdot OH$, $H_3S\cdot OH$, $H_2O\cdot OH$, $H_2J\cdot OH$ zu erblicken wären. Durch Wasserentziehung gelangt man bei diesen Reihen zu den Aminen (bezw. NH_3), Sulfiden (bezw. H_2S), Äthern (bezw. H_2O), Alkyljodiden (bezw. HJ). Diese einfachsten Typen (die Wasserstoffverbb. zeigen ein nahezu gleiches chemisches Verhalten: H_3N, H_2S, H_2O, HJ sind ungesättigte Verbb.; bleibt die Sättigungsstufe erhalten, so wirken sie (basischen Metallen gegenüber) als Säuren, indem sie Metallverbindungen liefern, wie z. B. $H_2N\cdot Me$, NMe_3 (Nitride), HSMe, SMe_2 (Sulfide), HOMe, OMe_2, JMe. Wenn sie hingegen ihren Valenzgrad erhöhen, indem sie durch Addition in gesättigte (fünf-, vier- u. dreiwertige) Elemente übergehen, was namentlich SS. gegenüber der Fall ist, so treten sie als basische Elemente auf. Denkt man nun dem Carboniumhydroxyd, $CH_3\cdot OH$, bezw. den substituierten Carboniumhydroxyden die Elemente des Wassers entzogen, so gelangt man zum zweiwertigen Kohlenstoff, $H_2C<$, bezw. R_2C^{II} oder $R\cdot C^{II}\cdot C^{II}\cdot R$. Nach Analogie mit obigen Typen sollte auch das Methylen und seine Substitutionsprodd. saure Eigenschaften haben; thatsächlich weisen auch die Derivate des zweiwertigen Kohlenstoffs einen ausgeprägt negativen Charakter auf: Kohlenoxyd CO liefert mit Metallen Carbonyle, Acetylen bildet mit Metallen Carbide. Durch Additionsrkk. geht der saure zweiwertige Kohlenstoff in den dreiwertigen (z. B. $\genfrac{}{}{0pt}{}{Br}{H}{>}C^{III}\cdot C^{III}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{Br}{H}$, bezw. $H_2C^{III}\cdot C^{III}H\cdot$), d. h. in den

Äthylenkohlenstoff über, dessen Charakter wenig ausgeprägt ist, und der erst nach Übergang in den vierwertigen Kohlenstoff den basischen Charakter erwirbt. Diese Additionsphänomene sind daher ganz analog dem Vorgang der Salzbildung aufzufassen, wie er uns für die Verbb. NR_3, SR_2 etc. geläufig ist.

Der Vf. prüfte fernerhin die primären und sekundären Carboniumsalze auf etwaige elektrische Leitfähigkeit. Es ergab sich, daſs weder die primären (z. B. Benzylbromid, $C_6H_5 \cdot CH_2Br$, Allyljodid, $CH_2 : CH \cdot CH_2J$, Jodessigester, $CH_2J \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$), noch die sekundären (z. B. Phenylbromessigsäureisobutylester, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$, ω-Bromstyrol, $C_6H_5 \cdot CH : CHBr$) Verbb. meſsbare Leitfähigkeit zeigen. Von tertiären Carboniumverbb. zeigten Jodbenzol, C_6H_5J, und α-Bromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$, keine Leitfähigkeit, dagegen erwies sich *Trimethylcarboniumjodid*, $(CH_3)_3CJ$, als Elektrolyt; die aus *Dipenten* gewonnenen *Additionsprodukte* $C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$ und $C_{10}H_{16} \cdot 2HJ$ stehen hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit dem Monomethylammoniumchlorid und Triphenylmethylchlorid nahe.

Es besitzen also nur die tertiären Carboniumsalze (Chloride, Bromide, Jodide) eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit, nur sie repräsentieren die wahren Salze. Die Zahl der am vierwertigen Kohlenstoff befindlichen Reste bestimmt die Fähigkeit der elektrolytischen Dissociation seiner Halogenverbb.; der Grad der Dissociation wird in hohem Maſse durch die Natur dieser Radikale bedingt; Phenyl erscheint vorzugsweise befähigt, Carboniumbasen und Carboniumsalze zu bilden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2018—31. 7/6. [18/5.] Riga. Polytechnikum.) Prager.

Karl Egli, *Über die Unfälle beim chemischen Arbeiten. I. Hälfte.* Vf. hat ein gröſseres Beobachtungsmaterial (475 Fälle) gesammelt u. besonders die Unfälle berücksichtigt, die sich beim chemischen Arbeiten zu Lehr-, Lern- und Forschungszwecken ereigneten. Aus der Technik wurden nur solche Fälle aufgenommen, die sich auch im Laboratorium wiederholen können. Das gesammelte Material ist hauptsächlich der chemischen, zum Teil auch der medizinischen Litteratur, Büchern, Berichten von Fabrikinspektoren etc., persönlichen Mitteilungen u. eigenen Erfahrungen entnommen. Die besonders charakteristischen Unfälle wurden vom Vf. herausgegriffen und ohne weitere theoretische Auseinandersetzung besprochen, um dem Experimentator, besonders dem Anfänger, vorzuführen, wo überall die Möglichkeit oder gröſsere Wahrscheinlichkeit eines Unfalles vorliegt. In einzelnen Fällen teilt Vf. auch spezifische erste Hilfeleistungen, bezw. Behandlungen mit, wenn sie sich besonders bewährt haben. — Die Arbeit selbst ist eingeteilt in: I. Allgemeiner Teil. II. Spezieller Teil. 1. Mechanische Verletzungen, 2. Verbrennungen und Verätzungen, und soll die im nächsten Jahre erscheinende 2. Hälfte der Arbeit die Vergiftungen u. Explosionen behandeln. (Beilage zum Programm der Kantonschule Zürich. **1902**. 32 SS. Sep. vom Vf.) Roth.

Anorganische Chemie.

Konrad W. Jurisch, *Über Verbrennen von Schwefelwasserstoffgas.* In jüngster Zeit laut gewordene Klagen über Belästigung durch H_2S veranlassen den Vf., an die Erfahrungen zu erinnern, die seit Jahren in England über die Verbrennung dieses Gases gesammelt u. im 31. u. 36. Jahresbericht (1894 u. 1899) des Oberinspektors der chemischen Fabriken Englands niedergelegt worden sind. Für die Beseitigung des H_2S giebt es mehrere wirksame Methoden, unter denen man die für den gegebenen Fall zweckmäſsigste auswählen kann. Im 31. Jahresbericht (Chem. Ind. **19**. 48. 53) berichtet Alfred E. Fletcher über die Häufigkeit, mit der die einzelnen Methoden angewendet werden, u. im 36. Jahresbericht (Chem. Ind. **23**. 464. 481) R. Forbes

CARPENTER über die Beseitigung mittelgroßer Mengen von H_2S u. über die Punkte, deren Beachtung zum vollständigen Gelingen des Verf. erforderlich ist. (Chem. Ind. 25. 255—56. 1/6.) DÜSTERBEHN.

J. Guinchant, *Widerstand der Metallsulfide.* Der Widerstand und sein Temperaturkoeffizient wurde gemessen, um einen Beitrag zur Frage zu liefern, ob die festen Schwefelmetalle elektrolytisch leiten oder metallisch. Die angewandten Sulfide waren künstlich hergestellt. Schwefelblei hat F. 1015°, Kp. 1085°. Der Widerstand zwischen — 25 und + 920° läfst sich durch die Formel ausdrücken ϱ_t = 0,000298 (1 + 0,00501 t). Bei Schwefelzinn SnS, F. 950—1000°, Kp. 1090°, nimmt der Widerstand bei Temperaturerhöhung ab. Zwischen 15,4 und 920° ist ϱ_t = 1071 (1 — 0,00662 t). Bei Schwefeleisen, FeS, geht der Widerstand durch ein Minimum bei 55° und steigt dann wieder bei der Temperaturerhöhung. Beim Abkühlen sind die Werte etwas von denen bei der Erwärmung verschieden. Zwischen 0 und 100° ist ϱ_t = 0,1114 (1 — 0,00798 t). Die übrigen untersuchten Sulfide schliefsen sich einem dieser drei Typen an. Bei den guten Leitern ist der Temperaturkoeffizient positiv, bei den schlechten negativ, bei den mittleren je nach der Temperatur positiv oder negativ. (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1224—26. [26/5.*].) BODLÄNDER.

R. W. Wood, *Absorption, Dispersion und Oberflächenfarbe des Selens.* Festes Selen, dessen optisches Verhalten Vf. gemeinsam mit **A. H. Pfund** eingehend untersucht hat, zeigt starke Absorption, die in der Nähe der D-Linie einsetzt u. weit bis ins Ultraviolett reicht. Im Gebiet gröfserer Wellenlänge (von 0,00075 mm an) wurden spektroskopische Unterss. mit Selenprismen (analog den früheren Verss. mit Cyanin) ausgeführt; für Wellenlängen unter 0,0006, wo die erstere Methode versagte, bestimmte Vf. die Brechungsindizes mittels eines Interferometers. Unter λ = 0,0004 zu gehen, war unmöglich infolge der starken Absorption, welche bewirkte, dafs ein Blättchen, das im roten Licht vollkommen durchsichtig war, sich im Violett beinahe wie ein Metallblättchen verhielt. — Die Refraktionskurve steigt von n = 2,6 bei λ = 0,00075 rasch auf 3,13 bei λ = 0,00050 (wohl der höchste beobachtete Brechungsindex), um von hier auf 2,9 bei λ = 0,00040 zu fallen. Die Extinktionskurve zeigt keinen solchen Wendepunkt, sondern der Extinktionskoeffizient steigt dauernd mit abnehmendem λ; falls ein Wendepunkt vorhanden ist, so mufs derselbe jenseits von 0,00022 liegen. Wahrscheinlich existiert eine ganze Reihe von Absorptionsbändern; das Zentrum der Absorption liegt in der Gegend von λ = 0,00056. — Eine selektive Reflexion im Ultraviolett liefs sich nicht beobachten. — Die Oberflächenfarbe des Selens tritt am schärfsten hervor, wenn der Einfallswinkel dem Polarisationswinkel nahe kommt; die Farbe wechselt von grünlichweifs durch blau zu tief violett bei Vergröfserung des Einfallswinkels. — Durch weitere Verss., welche auch das Verhalten im Infrarot und die elliptische Polarisation des reflektierten Lichtes betreffen sollen, sind die vorliegenden Resultate teilweise einer Nachprüfung zu unterziehen; aufserdem ist eine analoge Unters. hinsichtlich des in optischer Beziehung ebenso interessanten Nitrosodimethylanilins in Angriff genommen. Betreffs der Einzelheiten der Versuchsanordnung u. der rein physikalischen Erörterungen sei auf das Original verwiesen. (Philos. Mag. [6] 3. 607—22. Juni. [28/2.*] JOHN HOPKINS University.) BÖTTGER.

G. Petrenko, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf* Na_3AsO_4. Bei der Einw. von H_2O_2 zeigt Na_3AsO_4 dasselbe Verhalten wie Na_3PO_4 (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 34. 204; C. 1902. I. 1263), gemäfs seiner Stellung im periodischen System. Es bilden sich prismatische Krystalle der *Verbindung* $Na_6As_2O_{17}$ + $21H_2O$. Mit $BaCl_2$ oder $CaCl_2$ giebt sie Ndd. der entsprechenden Salze, die kein H_2O_2 enthalten. Dasselbe befindet sich in der Lsg. und kann mit Ä. ausgeschüttelt werden.

Vf. spricht der Verb. die Struktur $2(NaO_2)NaOAsO + NaO_2(NaO)_2AsO + 21H_2O$ zu. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 391—92. 22/5. [12/3.] Odessa. Univ.-Lab.) LUTZ.

P. Kasanezky, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Carbonate.* (Fortsetzung von Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 202; C. **1902**. I. 1263.) Bei der Einw. von H_2O_2 auf K_2CO_3 entstehen zwei Verbb. Die erste bildet sich, wenn man auf 1 Tl. K_2CO_3 5 Tle. 25%iges H_2O_2 nimmt. Nach dem Hinzufügen von A. scheiden sich mkr. rhombische Prismen aus; diesen sind monokline Prismen beigemengt. Die Analyse u. die Eigenschaften der *Verbindung* führen zur Formel $K_2CO_3 + 2H_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ oder $(KOO)_2CO + 2\frac{1}{2}H_2O$. Beim Lösen in W. tritt Spaltung in H_2O_2 und K_2CO_3 ein. — Läfst man auf dieses Prod. einen weiteren Überschufs von H_2O_2 einwirken (1 g Salz auf 7,5 ccm H_2O_2), so erhält man aus der Lsg. durch Ausfällen mit A. ein *Produkt* $K_2CO_3 + 3H_2O_2$ oder $(KOOO)(KOO)CO + 3H_2O$, das sich in W. unter schwacher Sauerstoffentw. löst und dabei in H_2O_2 u. K_2CO_3 zerfällt. Man kann diese Verbb. als Vereinigungsprodd. der Kohlensäure mit dem Metallsuperoxyd ansehen, jedoch nicht als Percarbonate. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 388—91. 22/5. Odessa. Univ.-Lab.) LUTZ.

K. Glinka, *Über einige Reaktionen der Aluminiumhydrosilikate.* (Vergl. Z. Krystall. **32**. 79; C. **99**. II. 1063.) Es wurde eine Reihe künstlicher Silikate untersucht, welche bei der Neutralisierung der Lsgg. von Aluminiumhydrosilikaten in 33%, 5% und 1% starker Kalilauge durch HCl ausfallen. 1. Reiner Hydrargillit wurde ½ Stunde mit 33% starker KOH gekocht, in gleicher Weise amorphe SiO_2, dann wurden beide Lsgg. gemischt u. mit HCl neutralisiert. Das Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ in der Lsg. war 1,78 : 1. Im ausgeschiedenen Silikat war $Al_2O_3 : SiO_2$ = 1 : 2,31, $Al_2O_3 : K_2O$ = 1 : 1, $Al_2O_3 : H_2O$ = 1 : 2,35. — 2. Halloysit von Sunium wurde ebenso behandelt. Im ausgeschiedenen Silikat war $Al_2O_3 : K_2O$ = 1,1 : 1, $Al_2O_3 : SiO_2$ = 1 : 2,43, $Al_2O_3 : H_2O$ = 1 : 2,08. — 3. Kaolin von Cornwall wurde nach starkem Glühen ebenso behandelt. Nach dem Abkühlen war im ausgefallenen Silikat $Al_2O_3 : K_2O$ = 1 : 1,02, $Al_2O_3 : H_2O$ = 1 : 2,59, $Al_2O_3 : SiO_2$ = 1 : 2,71. Nach dem Neutralisieren mit HCl schied sich ein zweites Silikat aus mit $Al_2O_3 : K_2O$ = 1 : 1,09, $Al_2O_3 : SiO_2$ = 1 : 4,36, $Al_2O_3 : H_2O$ = 1 : 3,08. — 4. Derselbe Vers. wurde noch einmal wiederholt, das erste Silikat ergab $Al_2O_3 : SiO_2$ = 1 : 2,97; nach dem Abfiltrieren derselben wurde zur Lsg. viermal etwas HCl zugesetzt, so dafs Al_2O_3 aus der Lsg. entfernt, letztere aber noch nicht neutralisiert war. Es resultierten vier Aluminiumhydrosilikate, von denen jedes mit 5%iger KOH behandelt wurde. Die Analysen aller vier Lsgg. ergaben für $Al_2O_3 : SiO_2$:

	I.	II.	III.	IV.
1. Behandlung	1 : 2,29	1 : 2,32	1 : 2,32	1 : 28,65
2. „	1 : 2,39	1 : 2,22	1 : 2,31	1 : 4,12
3. „	1 : 2,46	1 : 2,23	1 : 2,41	1 : 3
Mittel	1 : 2,37	1 : 2,18	1 : 2,33	1 : 8,65.

Offenbar stellen die ersten drei Silikate bestimmte chemische Verbb. dar, das letzte aber enthält auch freie SiO_2. Vf. nimmt an, dafs er überall das nämliche Silikat erhalten hat, nämlich $K_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ oder richtiger eine Silikatmischung mit dem Kern $K_2Al_2Si_2O_8$, in der das W. mehr oder weniger durch SiO_2 vertreten ist. Verss. mit schwächerer KOH führten zu gleichen Resultaten. — 5. Amorphe SiO_2 und Hydrargillit wurden mit je 100 ccm 5%iger KOH gekocht, gemischt und mit HCl nicht ganz neutralisiert. Das ausgeschiedene Silikat wurde getrocknet und dreimal mit 5%iger KOH behandelt. Das Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ war im Mittel 1 : 2,34, also lag dasselbe Silikat vor wie bei Behandlung mit 33%iger KOH. — 6. Auch die entsprechenden Verss. mit 1%iger KOH führten zu dem nämlichen

Silikat. — Weder die Stärke der KOH-Lsg., noch das Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ in der erhaltenen Lsg. übt also einen Einfluſs auf die Zus. des sich ausscheidenden Silikats aus. Bei der Lsg. der Aluminiumhydrosilikate mit KOH geht genau das gleiche Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ in Lsg., wie es im Silikat enthalten war (Orthoklas, Pyrophyllit, Analcim, Thomsonit). Enthält die Substanz freie SiO_2, so geht zunächst diese hauptsächlich in Lsg., dann erst beginnt sich das Silikat zu lösen. Dieser Regel folgen nur die Mineralien der Natrolithgruppe nicht, vielmehr geht bei ihnen eine kompliziertere Rk. vor sich. Die Wirkung des H_2O auf Kalinephelin ist nach Vf. der Übergang von neutralem in saures Salz, wie er in der Natur häufig stattfindet. Die Eigenschaft des Talkes, daſs ein Viertel seiner SiO_2 nach starkem Glühen in Kalicarbonat l. ist, erklärt Vf. als einen Übergang des Talkes in ein neutrales Salz und freie SiO_2, nämlich:

$$H_2Mg_3(SiO_3)_4 = Mg(SiO_3)_3 + H_2O + SiO_2.$$

(Verhandl. d. kais. russ. min. Ges. **37**. 311—32. 1900; Z. Krystall. **36**. 188—89. Ref. Worobieff.) Etzold.

V. Thomas, *Untersuchungen über das Thallium (II.). Einwirkung von Brom auf Thallochlorid bei Gegenwart von Wasser: Verbindungen vom Typus Tl_3X_4.* Die Abhandlung enthält theoretische Spekulationen über den Mechanismus der bei der Einw. von Br auf TlCl sich abspielenden Rkk. und die Beschreibung des aus TlCl und überschüssigem Br zu gewinnenden Chlorobromids $Tl_3Cl_2Br_4$, hierüber ist schon früher (C. **1901**. I. 85) berichtet worden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 471—74. 5/6.) Henle.

V. Thomas, *Untersuchungen über das Thallium (III.). Chlorobromide des Thalliums: Verbindungen vom Typus Tl_4X_6.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 474—81. 5/6. — C. **1901**. I. 215. 361; II. 1297.) Henle.

V. Thomas, *Untersuchungen über das Thallium (IV.). Einwirkung von Brom auf Thallochlorid bei Gegenwart organischer Lösungsmittel und auf trockenem Wege.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 481—84. 5/6. — C. **1901**. II. 165.) Henle.

W. Wahl, *Über ein wasserhaltiges Bariumsilikat.* Von zwei Bariumhydratflaschen enthielt nach achtjährigem verschlossenen Stehen bei Zimmertemperatur die eine 5 mm lange rhombische Säulen (0,428 32 : 1 : 1,125 13), die andere 6—7 mm lange Nadeln (0,429 45 : 1 : 1,128 09). Der optische Charakter des Materials ist negativ, D. 2,585—2,604. Die Analyse der Krystalle von Flasche eins lieferte 1., die der von zwei 2a. und 2b.:

	BaO	SrO	CaO	FeO	K_2O	Na_2O	SiO_2	H_2O	Summe
1.	46,79		Sp.	1,20	Sp.		18,81	33,61	100,33
2a.	46,70		0,45	—	Sp.		19,00	33,80	99,95
2b.	45,81	0,21	0,45	—	0,38	0,52	19,15	33,68	100,20.

Der Wasserverlust beträgt schon unter 80° 75,6°/₀ der berechneten Wassermenge, bei 150° tritt Gewichtskonstanz nach Abgabe von 82,3°/₀ der berechneten Wassermenge ein, der Rest des W. wird erst bei schwachem Glühen ausgetrieben. Hiernach dürfte die Formel $BaH_2SiO_4 + 5H_2O$ sein und ein dem Dioptas (CuH_2SiO_4) analog zusammengesetztes Bariumorthosilikat vorliegen. Die wasserfreien Krystalle behalten ihre Form vollkommen bei, sind porzellanweiſs u. sehr hygroskopisch, gleich den wasserhaltigen verlieren sie einen Teil des Ba beim Kochen. Beim Eindunsten mit verd. HCl geht das gesamte Ba in Lsg., u. bleibt die SiO_2 (merkwürdigerweise meist in der ursprünglichen Krystallform) ungelöst. Die Löslichkeit des Bariumsilikats in der einen Flasche erwies sich in 1,58°/₀iger Bariumhydratlsg. als

1 : 4409, demnach wird das Flaschenglas ziemlich stark durch Bariumhydratlsgg. angegriffen. Sowohl hinsichtlich seiner Zus. wie seines chemischen Verhaltens besitzt letzteres viel Ähnlichkeit mit Mineralien der Zeolithgruppe. (Z. Krystall. **36**. 156–60.)

Etzold.

W. Autenrieth, *Über einige chromsaure und dichromsaure Salze.* Der von Schulerud (J. pr. Chem. [2] **11**. 36) aufgestellte Satz, daſs nur die einwertigen Metalle fähig sind, dichromsaure Salze zu bilden, ist von Preis und Rayman (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 340) widerlegt worden, denen es gelang, in Übereinstimmung mit den älteren Angaben von Bahr und Zettnow, die Dichromate von Barium und Blei darzustellen. — Die Angabe von Schulerud, daſs durch Vermischen einer Lsg. von Ag-Nitrat mit K-Dichromat Silberdichromat als dunkelrotes krystallin. Pulver erhalten wird, ist von Jäger und Krüss (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2050) bestritten worden, welche bei dieser Rk. nur ein mit viel Silbermonochromat verunreinigtes Prod. gewinnen konnten. — Der Vf. zeigt nun, daſs man in der That ausschlieſslich *Silberchromat*, Ag_2CrO_4, erhält, wenn man K-Dichromatlsg. zu einer h. oder k., überschüssigen Ag-Nitratlsg. hinzufügt; es fällt dann ein roter, amorpher oder undeutlich krystallinischer Nd. aus, während das farblose Filtrat viel freie Salpetersäure enthält. Die Rk. verläuft in diesem Falle nach der Gleichung:

$$4 AgNO_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2 Ag_2CrO_4 + 2 KNO_3 + 2 HNO_3.$$

Ferner bildet sich Ag-Chromat, wenn man stark überschüssige K-Dichromatlsg. mit Silbernitrat fällt und den entstehenden, rotbraunen oder braunroten Nd. mit groſsen Mengen ($^1/_2$—1 l) k. W. auswäscht. — Der primär erhaltene Nd. besteht jedoch hier zum gröſsten Teil aus *Silberdichromat*, $Ag_2Cr_2O_7$, welches man auf einem der drei folgenden Wege leicht rein gewinnt: 1. Man versetzt 20 ccm 5%iger Ag-Nitratlsg. mit 10 ccm 10—12%iger Salpetersäure, erhitzt zum Sieden und fügt eine Lsg. von K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$ hinzu. Das $Ag_2Cr_2O_7$ fällt dann als glänzend roter, aus rhombischen Blättchen bestehender Nd. aus, den man mit wenig k. W. wäscht. — 2. Durch Kochen einer Lsg. von 1 g $AgNO_3$ und 0,6 g CrO_3 in 200 ccm W., bis fast alles gelöst ist; aus dem Filtrat krystallisierte in diesem Fall das Ag-Dichromat in glänzenden, braunschwarzen, dem Jod sehr ähnlichen Blättchen aus, die im durchfallenden Licht schön rot gefärbt erschienen. — Auch bei Zusatz von Eg. wurde das gleiche Prod. erzielt. — 3. Man nimmt noch feuchtes Ag-Monochromat in so viel 10%iger Salpetersäure auf, daſs beim Kochen eine klare Lsg. entsteht. — *Analyse der Silberchromate.* Das Verf. von Berlin (J. pr. Chem. **38**. 145), chromsaures Ag mit A. + HCl zu reduzieren, ist fehlerhaft, weil das AgCl in Chromchlorid und Salzsäure etwas l. ist; dagegen empfiehlt sich folgende Methode: 0,4—0,6 g des Salzes werden mit 30—40 Tropfen verd. Salpetersäure u. 4—6 ccm wss. schwefliger S. unter Umschütteln erhitzt, bis alles gel. ist; sollte sich hierbei ein weiſser Nd. von Ag-Sulfit oder -Sulfat abscheiden, so giebt man noch einige Tropfen Salpetersäure hinzu. Die grüne Fl. wird so weit eingedampft, bis die Salpeter- und schweflige S. entfernt sind, der Rückstand in h. W. gel., das Ag mit der erforderlichen Menge verd. Salzsäure ausgefällt, das AgCl abfiltriert und das Chrom im Filtrat als Oxyd bestimmt. Um grünes, völlig hydroxydfreies Cr_2O_3 zu erzielen, ist es erforderlich, den Nd. zuletzt noch kurze Zeit über dem Gebläse zu glühen. — Jäger und Krüss (l. c.) haben beobachtet, daſs das Silberdichromat durch sd. W. vollständig zers. wird. Die Rk.:

$$Ag_2Cr_2O_7 + H_2O = Ag_2CrO_4 + H_2CrO_4$$

geht aber auch schon in der Kälte vor sich; behandelt man $Ag_2Cr_2O_7$ so lange mit k. W., bis das Filtrat kaum mehr gelb gefärbt erscheint, so hinterbleibt das Ag-Chromat als krystallinisches, fast schwarzes Pulver, das aus mkr., dunkelgrünen, rhombischen Kryställchen besteht. In diese grünschwarze krystallinische Form geht

die rote amorphe Modifikation teilweise über, wenn man sie in einer CO_2-Atmosphäre erhitzt oder im Porzellantiegel schm.

Nach Bahr und Zettnow, sowie Preis und Rayman soll *Bariumdichromat* sowohl beim Auflösen von Ba-Chromat in sd. Chromsäurelsg. als auch bei einer teilweisen Zers. des letzteren Salzes mit verd. Schwefelsäure entstehen. Schulerud konnte diese Angaben nicht bestätigen. — Dem Vf. gelang es, annähernd reines $BaCr_2O_7$ darzustellen, als er noch feuchtes, gut ausgewaschenes $BaCrO_4$ mit der berechneten Menge CrO_3 gut verrührte und die M. einige Zeit erwärmte, bezw. längere Zeit stehen liefs. Es bildete sich dann ein einheitlich aussehendes Haufwerk bräunlicher, feiner Prismen, die schon durch k. W. fast momentan in $BaCrO_4$ und CrO_3 zerlegt wurden.

Preis und Rayman wollen ein wasserfreies und ein mit $2H_2O$ krystallisierendes *Bleidichromat* durch Kochen von Bleichromat mit einer Chromsäurelsg. erhalten haben. — Diese Angaben kann der Vf. nicht bestätigen: frisch gefälltes $BaCrO_4$ ist auch in h. konz. CrO_3-Lsgg. fast unl.; ebenso versagte die beim $BaCr_2O_7$ gebrauchte Methode.

Anhang: *Über Chromylchlorid.* In den Angaben der Litteratur, dafs Chromtrioxyd mit konz. Salzsäure Chlor entwickelt, andererseits aber beim Erhitzen eines Gemisches von NaCl, $K_2Cr_2O_7$ und konz. Schwefelsäure *Chromylchlorid*, CrO_2Cl_2, entsteht, liegt ein Widerspruch, denn die zweite Rk. ist nur durch Einw. von nascierendem HCl auf das CrO_3 zu erklären. — Der Vf. fand nun, dafs beim Überleiten von trocknem HCl-Gas über CrO_3 unter lebhafter Wärmeentw. Chromylchlorid gebildet wird. Das Gleiche tritt ein, wenn man CrO_3 mit 35—40%iger Salzsäure übergiefst. Die Ausbeute beträgt in diesem Fall 35% vom CrO_3; sie sinkt bei Anwendung schwächerer S., und mit einer 20%igen S. erhält man nur noch Chlor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2057—64. 7/6. [26/5.] Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab. Freiburg i. B.)

Stelzner.

Otto Hehner, *Die Darstellung von arsenfreiem Zink.* Trotz mehrfacher die Reinigung von metallischem Zink betreffender Vorschläge liefs sich bisher arsenfreies Zink in gröfserer Menge nur durch Reduktion von reinem Zinkoxyd darstellen. Vf. fand, dafs sich metall. Zink nach dem folgenden Verfahren leicht von Arsen befreien läfst.

1—2 Pfund gewöhnliches Blockzink werden in einem hessischen Tiegel über einem starken Gasfeuer geschmolzen. In das geschmolzene Metall wird stückweise Natrium eingetragen, und zwar auf einmal ca. 1 g für jedes Pfund Zink. Der sich bildende schwarze Schaum wird mit einem Porzellanlöffel abgehoben, dann wird mit einem Porzellanstabe lebhaft gerührt und von neuem abgeschäumt, bis alles Natrium oxydiert ist. Nun wird von neuem Natrium zugefügt und die Operation ca. 10 mal wiederholt. Hierauf wird das Metall in einen anderen, für diesen Zweck reservierten Tiegel gegossen und die Behandlung mit Natrium noch einmal vorgenommen. Es empfiehlt sich, das Metall vor dem Granulieren stark abkühlen zu lassen. Das granulierte Zink wird mit etwas verd. HCl gewaschen oder das geschmolzene Metall in ganz verd. S. gegossen. Mit einem Eisenstab darf das geschmolzene Metall nicht umgerührt werden, da alles käufliche Eisen arsenhaltig ist. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 675—76. 31/5. [5/5.*] London.) Alexander.

N. Orlow, *Über die Verbindungen des vierwertigen Urans.* Es werden vom Autor die Salze $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ und $2U(C_2O_4)_2 \cdot K_2C_2O_4 \cdot 8^1/_2 H_2O$ beschrieben; ferner $U(C_2O_4)_2 \cdot 2K_2C_2O_4 \cdot 6H_2O$. Zufällig wurden durch Verdampfen einer wss. Lsg. von UCl_4, welche aus U_3O_8 dargestellt war u. $Na_2U_2O_7$ enthielt, gelblichgrüne Krystalle von der Zus. $UCl_4 \cdot UO_2 \cdot 2NaCl \cdot 6H_2O$ erhalten. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 375—80. 22/5. [8/3.] Kasan. Univ.-Lab.) Lutz.

N. Orlow, *Über das Uransulfat mit acht Molekülen Krystallwasser.* Vf. weist nach, dafs das von ihm in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Salz $U(C_2O_4)_2 \cdot 2K_2C_2O_4 \cdot 6H_2O$ identisch mit dem Salz $UO_2 \cdot 4C_2O_3 \cdot 2K_2O \cdot 5H_2O$ von Kohlschütter (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3619; C. **1901**. II. 1260) ist. Der Vf. hält es jedoch nicht für eine komplexe Verb. Das schwefelsaure Uran mit 8 Mol. Krystallw. wurde zuerst von Rammelsberg dargestellt. Es wird am besten erhalten, wenn man eine Lsg. von UO_2SO_4 in A., nach Hinzugabe von etwas H_2SO_4, dem Licht aussetzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 381—83. 22/5. [31/3.] Kasan. Univ.-Lab.) Lutz.

Prafulla Chandra Rây, *Dimerkuriammoniumnitrit und seine Halogenderivate.* (J. Chem. Soc. London **81**. 644—50. Juni. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab. — C. **1902**. I. 1268.) Fahrenhorst.

René Dubois, *Über die verschiedenen Darstellungsweisen des Kupferchlorürs zur Bestimmung von Kohlenoxyd.* Nach den vom Vf. angestellten Verss. ist die auf folgende Weise hergestellte, saure Kupferchlorürlsg. das beste Absorptionsmittel für CO. Einen Überschufs von Kupferdrehspänen kocht man mit HCl, giefst die Lsg. in viel k. W., dekantiert letzteres vom ausgefällten Cu_2Cl_2, löst dieses in HCl wieder auf u. verdünnt die Lsg. mit W., wobei ein gewisser Säuregrad erhalten bleiben mufs, damit sich das Cu_2Cl_2 nicht von neuem wieder abscheidet. Man bringt einen Streifen Kupferblech in die Lsg. u. bewahrt sie vor Luft u. Licht geschützt auf. (Bull. de l'Association Belge des chimistes **16**. 145—47. März. [2/2.*]. Marchienne-au-Pont.) Düsterbehn.

Bouzat, *Über die Konstitution der Cupriammoniumverbindungen. Einwirkung des Ammoniaks.* Es wurde die Wärmetönung beim Zusatz wechselnder Mengen Ammoniak zu Lsgg. von Cuprisalzen gemessen. Während für ein Molekül Cuprisalz im allgemeinen etwa vier Moleküle Ammoniak ausreichen, um den zuerst entstandenen Nd. wieder aufzulösen, ruft auch ein Zusatz von überschüssigem Ammoniak noch Wärmetönung hervor. Die Wärmeentwickelung ist gleich grofs, wenn man das Ammoniak zu einer Lsg. des Chlorids, Sulfats oder Acetats setzt. Daraus schliefst der Vf., dafs das Ammoniak unter B. des Salzes einer komplexen Base und nicht eines basischen Salzes reagiere. Für diesen Schlufs glaubt der Vf. noch eine Bestätigung darin zu finden, dafs die Neutralisationswärme von Kupferoxydammoniak gröfser ist als die des Ammoniaks allein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1216 bis 1219. [26/5.*].) Bodländer.

P. Kasanezky, *Über Fluormolybdate.* Bei der Einw. von H_2O_2 auf das Salz von Piccini (Z. anorg. Ch. **1**. 51; C. **92**. I. 518), $MoO_2F_2 \cdot 2KF \cdot H_2O$, erhält man die *Verbindung* $MoO_4 \cdot 2KF \cdot H_2O$. Es findet also die Ersetzung von zwei Atomen Fluor durch den Superoxydrest, —O—O—, statt. Bei weiterer Einw. von H_2O_2 vollzieht sich eine allmähliche Abspaltung von Fluor, und die entstehende Verb. nähert sich in ihrer Zus. dem Kaliumsalz der Übermolybdänsäure. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 383—87. 22/5. Odessa. Univ.-Lab.) Lutz.

Erwin Rupp, *Über die Jodometrie des Goldes.* Goldchloridlsgg. lassen sich mittels arseniger Säure leicht quantitativ nach der Gleichung:

$$3As_2O_3 + 4AuCl_3 + 6H_2O = 3As_2O_5 + 12HCl + 4Au$$

reduzieren. Diese Rk. ermöglicht eine einfache u. sehr genaue titrimetrische Bestimmung selbst kleiner Goldmengen, wenn man die von Salpetersäure befreite, schwach salzsaure Goldlsg. mit einer überschüssigen Lsg. arseniger S. von bekanntem Gehalt so lange (10—15 Minuten) auf dem Wasserbade erwärmt, bis der charak-

teristische Blauschimmer kolloidaler Goldlsgg. verschwunden und das Metall in schwammiger Form zu Boden gesunken ist, u. dann, ohne zu filtrieren, den Überschuſs an As_2O_3 mit einer geeigneten Jodlsg. zurückmiſst. — Selbst wenn nur wenige Milligramme Au in der Lsg. vorhanden waren, lag die Fehlergrenze innerhalb 1%. — Alkalien dürfen in der zu titrierenden Goldlsg. nicht vorhanden sein, da in diesem Falle inkonstante u. etwas zu niedrige Resultate erhalten werden. — Bei Verss., die arsenige S. durch *Wasserstoffsuperoxyd* oder *Hydroxylamin* zu ersetzen, waren die Ergebnisse äuſserst schwankend; wohl infolge katalytischer Prozesse hatten sich zu groſse Mengen H_2O_2 u. $NH_2 \cdot OH$ zers.

Die von PETERSON (Z. anorg. Ch. **19**. 63; C. **99**. I. 380) vorgeschlagene direkte Jodometrie des Goldes nach der Gleichung

$$AuCl_3 + 3KJ = 3KCl + AuJ + J_2,$$

bei welcher das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat ermittelt wird, gab, selbst als nach dem Vorschlage von GOOCH u. MORLEY (Z. anorg. Ch. **22**. 200; C. **99**. II. 84) unter Zusatz von Stärkelsg. nicht bis auf farblos, sondern nur bis auf „rosa" titriert wurde, stets sehr erheblich zu hohe Goldwerte. — Dies beruht darauf, daſs das AuJ sich schon während der Titration unter Abscheidung neuer Jodmengen zers. Dieser Zerfall des Jodürs wird zwar durch Jodwasserstoffsäure etwas aufgehalten, läſst sich jedoch nicht so weit verzögern, daſs man zuverlässige Resultate erhält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2011—15. 7/6. [20/5.] Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. B.)

STELZNER.

A. Winkelmann, *Über die Diffusion von Wasserstoff durch Platin.* In Fortführung der Versuche über die Diffusion durch Palladium (Ann. der Physik **6**. 104; C. **1901**. II. 678) untersuchte der Vf. die Geschwindigkeit der Diffusion durch Platin bei verschiedenen Drucken und hoher Temperatur. Die Erwärmung des Platinrohres erfolgte durch einen Strom von 18 Ampère bei 5,7 Volt Spannungsabfall an den Enden eines Rohres von 19 cm Länge, 1 mm Durchmesser und 0,1 mm Wandstärke. Die Diffusionsgeschwindigkeit wurde durch die Druckverminderung im Inneren des mit Wasserstoff gefüllten Rohres gemessen. Schlauchverbindungen waren ausgeschlossen. Es ergab sich, daſs Konstanz der Resultate erst eintrat, als das Rohr längere Zeit ausgeglüht worden war. Dabei wurde das Gefüge des Platins krystallinisch, zugleich wurde dadurch der vom Platin absorbierte Luftsauerstoff entfernt. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt weit langsamer ab als der Gasdruck. Dagegen deutet der Gang der Diffusionsgeschwindigkeit bei Änderung des Druckes darauf hin, daſs ein Teil der Wasserstoffmoleküle dissociiert sei. Der Vf. leitet aus seinen Beobachtungen unter Zuhilfenahme des Massenwirkungsgesetzes für den Wasserstoff bei 70 cm Druck einen Dissociationsgrad von 4,77, bei 11 cm von 13,3% ab. Nur die Atome, nicht die Moleküle des Wasserstoffs treten durch das Platin. (Ann. der Physik **8**. 388—404. Jena.)

BODLÄNDER.

Organische Chemie.

J. Minguin, *Krystallographische Eigenschaften der Benzyliden-, Methyl- und Äthylsalicyliden- und Anisalcampher und ihrer Reduktionsprodukte.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 544—49. 5/6. — C. **96**. II. 381. 590.)

HENLE.

H. Zirngiebl, *Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Krystall und Molekül.* Es kamen Substanzen zur Unters., die bei höchst ähnlicher Krystallform keine isomorphen Mischungen bilden. Dieselben sind chemisch im allgemeinen analog gebaut, der nicht gemeinsame Bestandteil aber ist trotz ähnlichen chemischen Charakters verschiedenartig konstituiert. Bei Ersetzung von CO_2 durch SO_2 ist die

Änderung der Krystallform eine sehr geringe, die Ähnlichkeit der Krystallstruktur eine sehr große. CO_2 und SO_2 unterscheiden sich in Atomzahl u. Molekulargewicht sehr bedeutend, sind aber im chemischen Charakter sehr nahe verwandt. Ganz ähnliches ist der Fall bei Ersetzung von CH_2 durch NH und von O durch Halogen. Die Krystallstruktur war in allen diesen Fällen sehr ähnlich, es waren aber keine Mischkrystalle der korrespondierenden Substanzen zu erhalten oder in Lsg. ein Einfluß derselben auf einander wahrzunehmen. *Orthosulfobenzoësäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Rhombische Tafeln nach der Basis (bipyramidale Klasse) (0,6678 : 1 : 1,2074). Sehr vollkommen basale, nicht so vollkommene pinakoidale, deutliche prismatische Spaltbarkeit. Ziemlich starke negative Doppelbrechung. D. 1,5239. — *o-Sulfobenzoësaures Ammonium*, $SO_3NH_4 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Rhombisch bipyramidal (0,6726 : 1 : 1,1946). Sehr vollkommene basale, minder vollkommene pinakoidale Spaltbarkeit. Negative Doppelbrechung, D. 1,4521. — *o-Sulfobenzoësaures Kalium*, $SO_3K \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Rhombisch bipyramidale Tafeln nach der Basis mit hexagonalem Umriß. Vollkommene basale Spaltbarkeit. Negative Doppelbrechung, D. 1,7040. — *o-Sulfobenzoësaures Cäsium*, $SO_3Cs \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Rhombisch pyramidale Tafeln wie beim Kaliumsalz (0,6552 : 1 : 1,1572). Ziemlich vollkommene basale Spaltbarkeit. D. 2,1474. — *Phtalsaures Rubidium*, $COORb \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Rhombisch pyramidal wie das vorige Salz (0,6577 : 1 : 1,2985). Sehr vollkommene basale Spaltbarkeit. D. 1,9331. — *Phtalsaures Cäsium*, $COOCs \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Rhombisch pyramidal (0,6088 : 1 : 1,1855). Nach der a-Axe verkürzt tafelig wie das Rb-Salz. Ziemlich vollkommene basale Spaltbarkeit. D. 2,1777. — *Phtalsaures Rubidium (krystallwasserhaltig)*, $COORb \cdot C_6H_4 \cdot COOH + 11 H_2O$. Monoklin prismatische trübe Krystalle (1,6982 : 1 : 0,3236, ac = 83° 43'). Undeutliche basale Spaltbarkeit. D. 1,6829. — *Benzolsulfonsaures Ammonium*, $C_6H_5 \cdot SO_3NH_4$. Dünne, rhombische Tafeln nach der Basis (0,9646 : 1 : 1,9655. Undeutliche basale Spaltbarkeit. Ziemlich starke positive Doppelbrechung. D. 1,342. — *Benzoësaures Ammonium*, $C_6H_5 \cdot COONH_4$. Rhombische (bipyramidale) Tafeln nach der Basis (0,9873 : 1 : 2,1505). Vollkommene basale Spaltbarkeit. Starke positive Doppelbrechung. D. 1,260. — *Labiles Chlorid der Orthosulfobenzoësäure*, $(CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)Cl_2$. Rhombische (bipyramidale) Tafeln (1,8103 : 1 : 2,0997). Ziemlich gute basale, deutliche prismatische Spaltbarkeit. Starke, negative Doppelbrechung. D. 1,6597. — *Stabiles Chlorid der o-Sulfobenzoësäure*, $(CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)Cl_2$. Monokline (prismatische) keil- oder tafelförmige Krystalle (1,8553 : 1 : 2,0069, ac = 89° 27'). Undeutliche basale Spaltbarkeit. Starke positive Doppelbrechung. D. 1,6687. — *Methionsaures Ammonium*, $CH_2(SO_3NH_4)_2$. Monoklin prismatisch (1,6383 : 1 : 0,9696, ac = 88° 18'). Ziemlich vollkommene basale Spaltbarkeit. Ziemlich starke negative Doppelbrechung. D. 1,8330. — *Methionsaures Kalium*, $CH_2(SO_3K)_2$. Monokline (prismatische) Tafeln oder Säulen (1,61600 : 1 : 0,93625, ac = 89° 49'). Vollkommene basale Spaltbarkeit. D. 2,3763. — *Methionsaures Barium*, $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$. Rhombische (bipyramidale) Tafeln nach der Basis (0,8946 : 1 : 1,5962). Sehr vollkommene basale Spaltbarkeit. Ziemlich starke, positive Doppelbrechung. D. 2,6916. — *Imidosulfonsaures Ammonium*, $NH(SO_3NH_4)_2$. Monoklin (prismatisch) (1,6443 : 1 : 0,9672, ac = 87° 15'. Ziemlich vollkommene orthopinakoidale Spaltbarkeit, wenig gute nach der Basis. D. 2,071. — *Imidosulfonsaures Kalium*, $NH(SO_3K)_2$. Monoklin (prismatisch) (1,6636 : 1 : 0,9604, ac = 88° 41'). Gute basale, vollkommene orthopinakoidale Spaltbarkeit. D. 2,5145. — *Sulfoessigsaures Ammonium*, $COONH_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3NH_4$. Monokline, löcherige oder trübe Krystalle (1,4098 : 1 : 0,7972, ac = 85° 1'). Ziemlich deutliche basale Spaltbarkeit. D. 2,038. — *Fluorjodsaures Ammonium*, dicke, rhomische (bipyramidale) Tafeln nach der Basis (0,9871 : 1 : 1,4107). Keine Spaltbarkeit. Negative Doppelbrechung. — *Fluorjodsaures Kalium*. Rhombisch (bipyramidal), ähnlich dem vorigen (0,9925 : 1 : 1,4158). Keine Spaltbarkeit. Negative Doppelbrechung. — *Fluorjodsaures Rubidium*. Alles wie bei den vorigen (0,9855 :

1 : 1,4423). — *Fluorjodsaures Cäsium.* Rhombisch (bipyramidal), etwas tafelig. — *Fluorphosphorsaures Kalium.* Monokline (prismatische) Tafeln (0,8501 : 1 : 1,6268, ac = 101° 5′). — *Fluorphosphorsaures Rubidium.* Isomorph dem vorigen. — *Fluorschwefelsaures Kalium*, $S_2O_7F_2K_2H + H_2O$. Monokline (bisphenoidische), dicke Tafeln (1,013 : 1 : 0,8218, ac = 108° 39′). Ziemlich schwache Doppelbrechung. — *Ammoniumfluorselenat*, $SeO_2(OH)F(NH_4)_2$. Rhombische (?) Täfelchen. — *Kaliumdifluortellurat*, $TeO_2F_2K_2 \cdot 3H_2O$. Mikroskopische, wahrscheinlich monokline Oktaeder. — *Kaliumfluordithionat*, $S_2O_5F_2K_2 \cdot 3H_2O$. Tafelförmige, trikline (?) Zwillinge. — *Kaliumfluormanganit*, MnF_6K_2. Hexagonale Tafeln nach der Basis (a : c = 1 : 1,6414). Unvollkommene basale Spaltbarkeit, einaxig, schwache negative Doppelbrechung. — *Rubidiumfluormanganit*, MnF_6Rb_2. Hexagonale, mit den vorigen in jeder Beziehung übereinstimmende Krystalle (a : c = 1 : 1,6185). (Z. Krystall. **36**. 117—50. München.)
ETZOLD.

N. Skritzky, *Über die Krystallform des citronensauren Natriums.* Darst. durch Neutralisieren der Citronensäure mit kohlensaurem Natrium. Abhängig von Konzentration, Temperatur etc. scheiden sich die Krystalle in drei Formen, die sich durch abweichenden Krystallwassergehalt unterscheiden, aus. Die rhombische mit $5H_2O$ u. die monokline mit $2H_2O$ hat bereits HEUSSER untersucht. Die erste bildet sich nach Vf. bei gewöhnlicher Temperatur allein, bei höherer bis 60° neben der zweiten und verliert im Luftbad bei 100° 17,6 % ihres Gewichtes. Das monokline Salz beginnt sich bei 35—40° auszuscheiden, bildet sich über 60° allein und bleibt bei 100° C. unverändert. Die dritte neue Form wurde bei freiwilligem Verdampfen einer schwach gesättigten Lösung bei 20° C. erhalten. Ihre Krystalle bilden unregelmäßige Verwachsungen, besitzen dieselbe Lichtbrechung wie die Lsg. und verlieren bei 100° C. 56,4 %. Krystallsystem wegen der leichten Verwitterbarkeit nicht bestimmbar. Vf. verweist das Salz $Na_3C_6H_5O_7 + 5H_2O$ wegen der unsymmetrischen Ätzfiguren und der pyroelektrischen Eigenschaften in die bisphenoidale Klasse des rhombischen Systems (0,6208 : 1 : 0,2431). Die Zahl der einfachen Krystallformen scheint mit der Temperatur zu wachsen und geringer zu werden, je reiner die Lsg. ist. (Bull. d. l. Soc. Imp. d. Natur. d. Moscou **1900**. 379—95; Z. Krystall. **36**. 181—82. Ref. WOROBIEFF.)
ETZOLD.

Sydney Young, *Die Darstellung von absolutem Alkohol aus starkem Spiritus.* (J. Chem. Soc. London **81**. 707—17. Juni. Bristol. University College. — C. **1902**. I. 1317.)
FAHRENHORST.

Sydney Young und **Emily C. Fortey**, *Über die Eigenschaften von Mischungen der niedrigeren Alkohole mit Wasser.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc.

	Kp_{760}.		D^0_4.		Prozentgehalt an Alkohol in der Mischung	
	Alkohol	Mischung	Alkohol	Mischung	Gewichtsprozente	Molekularproz.
Methylalkohol . .	64,70	—	0,810 00	—	—	—
Äthylalkohol . .	78,30	78,15	0,806 25	0,819 41	95,57	89,43
Isopropylalkohol .	82,44	80,37	0,801 20	0,833 61	87,90	68,54
Tert. Butylalkohol	82,55	79,91	—	0,830 43	88,24	64,59
n-Propylalkohol .	97,19	87,72	0,819 23	0,880 04	71,69	43,17
Isobutylalkohol . .	108,06	89,82	0,816 98	zwei	66,80	32,86
Isoamylalkohol . .	132,05	95,15	—	Schichten	50,40	17,21

s. C. **1902.** I. 1317.) Die DD., Kpp. und die Zus. der konstant siedenden Mischungen der untersuchten Alkohole mit W. sind in der obigen Tabelle enthalten. (J. Chem. Soc. London **81**. 717—39. Juni. Bristol. University College.) FAHRENHORST.

Sydney Young und **Emily C. Fortey**, *Über die Eigenschaften von Mischungen der niedrigeren Alkohole mit Benzol und mit Benzol und Wasser.* (J. Chem. Soc. London **81**. 739—52. Juni. Bristol. University College. — C. **1902.** I. 1317.) FAHRENHORST.

Hugo Rosinger, *Bemerkungen zu Nef's Mitteilung über Bildung von 1,3-Decylglykol aus Isovaleraldehyd.* NEF hat in seiner Abhandlung über Dissociationsvorgänge bei den einatomigen AA., Äthern und Salzen (LIEBIG's Ann. **318**. 137; C. **1901.** II. 1252) auch die Kondensation von Isovaleraldehyd durch Alkalien und K_2CO_3 besprochen und angegeben, es bilde sich dabei 1,3-Decylglykol, $C_{10}H_{22}O_2$. Wie Vf. in einer ungefähr gleichzeitig mit NEF's Abhandlung erschienenen Arbeit (Monatshefte f. Chemie **22**. 545; C. **1901.** II. 763) exakt nachgewiesen hat, ist das Kondensationsprod. aber nicht der Glykol selbst, sondern dessen Monovaleriansäureester, $C_{15}H_{30}O_3$, der völlig analog dem aus Isobutyraldehyd erhaltenen Isobuttersäureester des Glykols $C_8H_{18}O_2$ entsteht (BRAUCHBAR u. KOHN, Monatshefte f. Chemie **19**. 31. 361; C. **98.** II. 417. 758). (LIEBIG's Ann. **323**. 131—33. 27/5. [17/4.].) HELLE.

C. Neuberg u. **W. Neimann**, *Eine Methode zur Isolierung von Aldehyden und Ketonen.* Die älteren Verss. zur Abscheidung der Ketoderivate als Hydrazone, Oxime, Bisulfit-, Ammoniakverbb. etc. beruhen auf der Krystallisationsfähigkeit oder Destillierbarkeit dieser Kondensationsprodd.; die Methode der Vff. gründet sich dagegen auf die Fähigkeit der *Thiosemicarbazone*, mit gewissen Schwermetallen unl. Salze zu bilden, aus welchen die Aldehyde u. Ketone leicht regeneriert werden können. Von den Schwermetallen sind Salze des Kupfers u. Quecksilbers, vor allem aber des Silbers, als Fällungsreagens geeignet; die Hg-Verbb. sind meist krystallinisch, in h. W. l. u. daraus umkrystallisierbar, die Cu- u. Ag-Salze sind dagegen amorph, in W., A., Ä. u. anderen Solvenzien unl. — Da das Thiosemicarbazid selbst mit Schwermetallsalzen Doppelverbb. eingeht, mufs ein Überschufs desselben vor der Fällung entfernt werden; dies gelingt leicht, da es in A. wl. u. in anderen Mitteln unl. ist, während die Thiosemicarbazone meist ll. sind. — Die Ag-Salze der letzteren bilden weifse, oft käsige Ndd., die sich, möglichst vor Licht geschützt, unzers. trocknen lassen. — Zur Überführung in die Thiosemicarbazone zerlegt man die Ag-Salze in wss., alkoh. oder äther. Suspension mit H_2S oder der berechneten Menge Salzsäure; zur Gewinnung der Aldehyde u. Ketone spaltet man mit Mineralsäuren oder, falls es sich um mit Dampf flüchtige Substanzen handelt, mit Phtalsäureanhydrid. — Die Silbersalze der Thiosemicarbazone besitzen wahrscheinlich die Formel (R)(R')C:N·N:C(SMe)·NH_2; dafür, dafs das Metall an Schwefel u. nicht an Stickstoff gebunden ist, spricht u. a. auch die weifse Farbe der Ndd.; denn Silberstickstoffverbb. sind nach LEY u. SCHÄFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1316; C. **1902.** I. 1094) meist intensiv gelb bis rot gefärbt. — Das neue Verf., welches bei der Isolierung der Aldehyde aus den Spaltungsprodd. der Gelatine (NEUBERG, BLUMENTHAL, Beitr. z. chem. Physiologie und Pathologie **2**. Heft 5 [1902]) bereits erprobt wurde, versagt leider bei den Zuckerarten. Zwar geben die Kohlehydrate zum Teil schön krystallisierte Thiosemicarbazone, doch sind die Metallsalze der letzteren zu l. u. die in Ggw. von Alkalien entstehenden Fällungen zu zers., um verwertbar zu sein. — Das Thiosemicarbazid bietet vor dem salzsauren Semicarbazid den Vorteil, dafs es bequemer u. billiger darzustellen ist u. sofort als freie Base gewonnen wird.

n-Valeraldehydthiosemicarbazon, C_4H_9·CH:N·NH·CS·NH_2, scheidet sich krystallinisch ab, wenn man eine Lsg. von 3 g *n*-Valeraldehyd in 20 ccm absol. A. mit

einer konz. wss. Lsg. von 3,3 g Thiosemicarbazid vermischt u. nach 24-stündigem Stehen eindampft; Krystalle aus 50°/₀ig. A. oder Ä.; F. 65°; ll., aufser in W. — Ag-Salz, $C_6H_{12}N_3SAg$. Lichtbeständige Flocken. — *Isovaleraldehydthiosemicarbazon*, $C_6H_{13}N_3S$. Krystalle aus Ä.; F. 52—53°. — *Önantholthiosemicarbazon*, C_6H_{13}·CH:N·NH·CS·NH_2. Cholesterinähnliche Lamellen. — Zur Darst. von *Acetophenonthiosemicarbazon*, $(C_6H_5)(CH_3)C$:N·NH·CS·NH_2, müssen die Komponenten 2 Stunden in wss.-alkoh. Lsg. gekocht werden; Krystalle aus Bzl.; F. 108°; die Ag-Verb. fällt aus verd. Lsgg. als weifses Pulver aus, während konz. Lsgg. gelatinieren. — *Piperonalthiosemicarbazon*, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3$·CH:N·NH·CS·NH_2. Krystalle aus 50°/₀ig. A.; F. 185°. — Ag-Salz, $C_9H_8O_2N_3SAg$. Sehr beständiges, weifses Pulver. — *Citronellalthiosemicarbazon*, C_9H_{17}·CH:N·NH·CS·NH_2. Schlecht ausgebildete Krystalle aus Lg. oder A.; F. 54—55°. — *Menthonthiosemicarbazon*, $C_{10}H_{18}$:N·NH·CS·NH_2. Prismatische Nadeln aus A.; F. 155—157°. — *Glyoxaldithiosemicarbazon*, [NH_2·CS·NH·N:CH-$]_2$, aus Glyoxal, dessen Na-Bisulfitverb. (in essigsaurer Lsg.), sowie auch aus Trichlormilchsäure darstellbar; aus astähnlich verzweigten Nädelchen bestehendes, mikrokrystallin. Pulver, das nach dem Trocknen gelb gefärbt erscheint u. sich unter Braunfärbung oberhalb 300° zers.; ll. in fixen Alkalien, schwerer in Ammoniak. — Ag-Salz, $C_4H_6N_6S_2Ag_2$. Gelbgrünes, amorphes Pulver. — Zur Gewinnung von *d-Glucosethiosemicarbazon*, HO·CH_2·[CH(OH)$]_4$·CH:N·NH·CS·NH_2, l. man 1,8 g *d*-Glucose u. 0,9 g Thiosemicarbazid in möglichst wenig h. W., giebt h. absol. A. hinzu u. erwärmt etwa 2 Stunden, bis die Abscheidung von Krystallen beginnt. Rhombische Blättchen aus ca. 80°/₀ig. A.; F. 204°; swl., aufser in W. — *d-Mannosethiosemicarbazon*, $C_7H_{15}O_5N_3S$. Krystallbrei; F. 187°. — *d-Galaktosethiosemicarbazon*, $C_7H_{15}O_5N_3S$. Nadeln; F. 148°; ll. in W., wl. in h. A., sonst unl. — Die *Thiosemicarbazone der Arabinose, Xylose* u. *Rhamnose* sind wenig charakteristische, weifse Krystallpulver. — Eine Lsg. des *d-Glucuronthiosemicarbazons*, CO·[CH·OH$]_2$·CH·CH(OH)·CH:N·NH·CS·NH_2 (CO und CH durch —O— verbunden) (Neuberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3318; C. **1901**. I. 19) giebt, von überschüssigem NH_3 befreit, mit Silbernitrat einen weifsen, nach dem Trocknen gelben bis bräunlichen Nd. der Formel AgOOC·[CH·OH$]_4$·CH:N·N:C(SAg)·NH_2. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2049—56. 7/6. [20/1.*]. Chem. Lab. d. Patholog. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

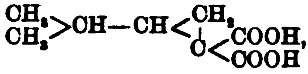
Sydney Young und **Emily C. Fortey**, *Dampfdruck und spezifisches Volum des Isobuttersäureisopropylesters.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1902**. I. 1319.) *Isobuttersäureisopropylester* besitzt D°. 0,86872, Kp_{760}. 120,76°. (J. Chem. Soc. London **81**. 783—86. Juni. Bristol. University College.) Fahrenhorst.

A. Arnaud, *Über die Konstitution der Tarirsäure.* Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1902**. I. 746. 858. 1155. Nachtrag: Ba-Salz der *Dioxytarirsäure*, $Ba(C_{18}H_{31}O_4)_2$, amorpher, gelblicher Nd., der sich oberhalb 100° bräunt und zersetzt. — Dioxytarirsaures Ag, Ag·$C_{18}H_{31}O_4$, amorpher, noch bei 120° beständiger Nd. — Die Alkalisalze der Dioxytarirsäure sind farblos und ll. in W. — Na-Salz der *Ketotarirsäure*, Na·$C_{18}H_{31}O_3$, Krystalle, fast unl. in k. W. — Ketotarirsaures K, ll. in k. W. — Ketotarirsaures Ba, $Ba(C_{18}H_{31}O_3)_2$, weifses, amorphes Pulver, unl. in W., schm. oberhalb 100° zu einer farblosen Fl., die sich rasch bräunt und zers. — Chlorhydrat des *Undekylamins*, $C_{11}H_{23}NH_2$·HCl, glänzende Plättchen, F. ca. 140°, unl. in k. konz. HCl, wl. in k. W., ll. in sd. W., ll. in A. — Undekylaminplatinchlorid, $(C_{11}H_{23}NH_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbes Krystallpulver, unl. in W. — Saures Undekylaminoxalat, $C_{11}H_{25}N\cdot C_2H_2O_4$, Krystalle, swl. in k. W. — Das freie Undekylamin ist ein schwach riechendes, leicht erstarrendes, mit Wasserdampf flüchtiges Öl. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 484—96. 5/6.) Henle.

George Gerald Henderson und **David Prentice**, *Der Einflufs gewisser saurer Oxyde auf die spezifische Drehung von Milchsäure und milchsaurem Kalium.* (J. Chem. Soc. London **81**. 658—63. Juni. Glasgow and West of Scotland Technical College. Chem. Lab. — C. **1902**. I. 1272.) FAHRENHORST.

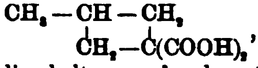
W. Ipatjew, *Über die Einwirkung von Natriummalonester auf die Dibromide* $C_nH_{2n}Br_2$. (III.) (Vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 391; C. **98**. II. 660 und Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 349; C. **99**. II. 25.) Die Einw. von Natriummalonester auf Dibromide $C_nH_{2n}Br_2$ geht in verschiedener Weise vor sich, je nach der Konstitution der letzteren. In der gegenwärtigen Arbeit wurden Verbb. der Unters. unterworfen, in denen die Bromatome an den Komplexen $C{=}CH_2$, $CH{=}CH$ und $CH{=}CH_2$ sitzen, ferner monosubstituierte Trimethylenbromide, $R{-}CHBr{-}CH_2{-}CH_2Br$, und β-disubstituierte Trimethylenbromide, $R_2C(CH_2Br)_2$. — Das β-Dimethyltrimethylenbromid verhält sich bei der Einw. von Natriummalonester vollkommen abweichend von den anderen Dibromiden. Die Rk. geht ungemein langsam von statten. Es gelang, ein *Produkt*, $C_7H_8O_4$, vom F. 105—105,5° zu isolieren, das in Alkalien ll. ist u. beim Hinzufügen von SS. ausfällt, und dessen Konstitution noch unaufgeklärt ist.

Einwirkung von Natriummalonester auf Isopropylenbromid. Man erhält als Reaktionsprodd. *Bromisopropylen*, $(CH_3)_2CH{\cdot}CH : CHBr$, ferner den *Isopropyltrimethylendicarbonsäureester*, $C_{12}H_{20}O_4$, vom Kp_{12} 122—132°, welcher bei der Verseifung mit KOH die freie *Isopropyltrimethylendicarbonsäure:*



vom F. 76—78° giebt; l. in W., Bzl., Ä., Chlf. Dargestellt wurden das Silbersalz, $Ag_2C_8H_{10}O_4$, das Calciumsalz u. das Kaliumsalz. Beim Erhitzen verliert die S. CO_2 und geht in die Isopropyltrimethylencarbonsäure über. — Aufser den erwähnten Prodd. erhält man bei der Einw. von Natriummalonester auf Isopropylenbromid Spuren des Acetylentetracarbonsäureesters.

Mit **S. Bordelius** gemeinsam hat der Vf. die Einwirkung von Natriummalonester auf Pseudobutylenbromid u. Isobutylenbromid studiert. In beiden Fällen erhält man neben *Acetylentetracarbonsäure* hauptsächlich ungesättigte Bromide. Mit Pseudobutylenbromid resultiert *Brombutylen*, $CH_3{\cdot}CH : CBr{-}CH_3$, vom Kp. 89—94°, mit Isobutylenbromid aufser *Bromisobutylen*, $(CH_3)_2C{=}CHBr$, noch *Isobutylen*.

Bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Methyltrimethylenbromid, welche der Vf. gemeinsam mit **W. Mikeladse** ausführte, wurde der *Methyltetramethylendicarbonsäureester* vom Kp_{15}. 155—165° erhalten, aus welchem die *Methyltetramethylendicarbonsäure*, , vom F. 157—158° (aus Chlf.), durch Verseifen mit alkoh. Kali erhalten werden konnte. L. in W., Ä., A., schwerer in Bzl. u. Chlf. Dargestellt wurden das Ammonium-, Kalium-, Calciumsalz und das Silbersalz, $Ag_2C_7H_8O_4$.

Zum Schlufs fafst der Vf. die Resultate seiner Arbeit in folgenden Sätzen zusammen: 1. Dibromide, in welchen die Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen, geben SS. der Trimethylenreihe nur dann, wenn beide Bromatome sich an primären Kohlenstoffatomen oder das eine am primären, das zweite am sekundären Kohlenstofiatom befinden. — 2. Befinden sich die beiden Bromatome an benachbarten Kohlenstofiatomen, das eine in primärer, das andere in tertiärer oder beide in sekundärer Stellung, so werden keine SS., sondern ungesättigte Bromide

erhalten. Sitzen die Bromatome am sekundären und tertiären Kohlenstoffatom, so erhält man außer dem ungesättigten Bromid den entsprechenden Äthylenkohlenwasserstoff und Acetylentetracarbonsäureester. — 3. Befinden sich die Bromatome in *β*-Stellung zu einander, so erhält man SS. des Tetramethylens, wenn beide Bromatome an primären Kohlenstoffatomen oder das eine an primärem, das andere an sekundärem sitzen. Befindet sich das eine Bromatom in tertiärer Stellung, so erhält man ungesättigte *γ*-substituierte Allylmalonsäuren. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 351—56. 22/5. [16/2.] St. Petersburg. Lab. d. MICHAEL-Artillerieakad.) LUTZ.

S. **Reformatsky**, *Über die symmetrische α-α-Diäthylglutarsäure; ihre Darstellung aus der entsprechenden β-Oxysäure.* Die von DRESSEL (LIEBIG's Ann. **256**. 167) u. N. SELINSKI („Unterss. über Stereoisomerie", Odessa 1891) dargest. symm. *α*-*α*-Diäthylglutarsäure wurde auch von AUWERS (LIEBIG's Ann. **292**. 204; C. **1900**. I. 16) näher studiert. Letzterem Forscher, der ebenso wie SELINSKI zwei stereoisomere Verbb. darstellte, gelang es nicht, die Säure vom F. 76—78°, in Analogie mit den Dimethylglutarsäuren, in zwei Säuren zu zerlegen. Dem Vf. gelang die Lsg. dieser Aufgabe, indem er größere Mengen der Säuren nach einem von ihm früher (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**. 152; C. **97**. I. 363) zur Synthese zweibasischer Oxysäuren vorgeschlagenen Verf. darstellte. Zu diesem Zweck läßt man gekörntes Zink auf ein Gemisch von Ameisenester und *α*-Brombrombuttersäureester einwirken. Nach der Zers. des Reaktionsprod. mit verd. H_2SO_4 erhält man den *α*-*α*-*Diäthylglutarsäureester* in fast theoretischer Ausbeute. Farblose, stark riechende Fl. vom Kp. 283—284°; D_4^{20}. 1,01682. Das molekulare Brechungsvermögen beträgt 67,6864 statt 67,1980. Die Synthese geht nach folgenden Gleichungen vor sich:

I. $RO \cdot CHO + Zn + BrCH(C_2H_5) \cdot COOR = HC(OR)(OZnBr) \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOR$
II. $HC(OR)(OZnBr) \cdot CHC_2H_5 \cdot COOR + Zn + BrCH(C_2H_5) \cdot COOR =$
$Zn(OR)Br + ROOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(OZnBr) \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOR.$

Die *β-Oxydiäthylglutarsäure*, $HOOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, erhält man durch Verseifen des Esters. Sirupöse, farblose Fl., ll. in W., Ä., A. — Das Bariumsalz, $BaC_9H_{14}O_5 + 2H_2O$, wird aus der S. und $BaCO_3$ erhalten; es verliert sein W. bei 150°. — Durch Reduktion der Oxysäure mittels HJ erhält man ein Gemisch der isomeren *α*-*α*-Diäthylglutarsäuren, aus dem sich leicht die *malenoide α-α-Diäthylglutarsäure* vom F. 119,5—120° ausscheiden läßt. Monokline (Tarassenko) Prismen. — $K_2C_9H_{14}O_4$, das Kaliumsalz, ist aus Säure u. Base darstellbar; strahlig-krystallinische Masse. 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 0,8095 Tle. Säure. — Das *Anhydrid der hochschmelzenden α-α-Diäthylglutarsäure*, aus der Säure durch Einwirkung von CH_3COCl dargestellt, ist eine farblose Flüssigkeit. Mit p-Toluidin giebt es die Toluilsäure vom F. 179—180°. HNO_3 wirkt auf die Säure nicht oder isomerisierend ein, indem die niedrig schmelzende Säure vom F. 83—85° entsteht. — Durch systematische fraktionierte Krystallisation des von der hochschmelzenden Modifikation nachbleibenden Prod. gelingt es, *die niedrig schmelzende α-α-Diäthylglutarsäure* vom F. 93,5—94,5° darzustellen. Monokline (Tarassenko) Nadeln. $K_2C_9H_{14}O_4$, das Kaliumsalz, bildet eine haarförmige Masse. 100 Tle. W. lösen bei 19° 1,5280 Tle. der S. Aus gleichen Teilen der beiden Säuren erhält man nach dem Vf. eine neue isomere Säure vom F. 76—78°; diese soll kein Gemisch sein. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 357—70. 22/5. [12/3.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

Oswald Silberrad, *Polymerisationsprodukte aus Diazoessigsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., siehe C. **1902**. I. 747.) *Iminoazoacetamid*, NH_4-Salz, F. 155—157° unter Zers. Ag-Salz, $3NH:C(CONH_2) \cdot N:N \cdot C(CONH_2):NAg + AgNO_3$, voluminöse, gelbe Fällung, sehr empfindlich gegen Licht. — Für die Darst. der

s-N-Dihydrotetrazindicarbonsäure empfiehlt sich folgende Methode. Zu einer Lsg. von Diazoessigsäureäthylester (100 g) in wss. KOH (160 g in 120 ccm W.) fügt man eine solche von 57 g KOH in 93 ccm W., schüttelt die entstehende halb feste M. gut um und erhitzt auf dem Wasserbad, bis der gebildete A. entfernt ist. Dann erhitzt man die Lsg. am Rückflußkühler ca. 48 Stunden, bis eine fast farblose, dicke Fl. entstanden ist, schüttelt mit A. zur Entfernung des Alkalis aus und läfst den dicken, öligen Rückstand in der Kälte stehen, bis sich das K-Salz der S. ausscheidet. — Aus dem Ag-Salz erhält man durch Methyljodid in Bzl. den *Methylester*, ein dickes, fast farbloses Öl, ll. in Bzl., A., Ä.; aus letzterem durch alkoh. NH_3 das *Amid*, kleine Nadeln aus W., F. 278° unter Zers., unl. in organischen Lösungsmitteln, zl. in h. Wasser. Bei Einw. von Stickstofftrioxyd entsteht als Hauptprod. Triazol. (J. Chem. Soc. London 81. 598—608. Juni.) FAHRENHORST.

A. W. Gilbody u. C. H. G. Sprankling, *Der Einflufs der Methylgruppe auf Ringbildung.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., siehe C. **1901.** I. 376.) *p-Äthoxyphenylsuccinaminsäure*, $C_{12}H_{15}O_4N = COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$, aus p-Phenetidin u. Bernsteinsäureanhydrid in Toluol. Farblose, rechteckige Blättchen aus A., l. in A. und Essigsäure, wl. in Ä., wird aus der essigsauren Lsg. durch Zusatz von Phenylhydrazin und kurzes Erhitzen gefällt. Giebt mit Chlorwasser keine Färbung. Na-Salz, Blättchen aus der wss. Lsg. durch Ammoniumsulfat. In der Lsg. geben Bleiacetat und $AgNO_3$ weifse, $Ba(NO_3)_2$ und $CaCl_2$ krystallinische u. $CuSO_4$ eine amorphe, grüne Fällung. — *Methyl-p-äthoxyphenylsuccinaminsäure*, $C_{13}H_{17}O_4N = COOH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$, wurde analog erhalten nur unter Anwendung von Bzl. als Lösungsmittel. Farblose Nadeln aus 50%ig. A. Na-Salz, ll. in W. In der Lsg. geben $AgNO_3$ und $CuSO_4$ amorphe Fällungen; die mit Bleiacetat entstehende Fällung löst sich im Überschufs, fällt aber bei längerem Stehen wieder aus. — *as-Dimethyl-p-äthoxyphenylsuccinaminsäure*, $C_{14}H_{19}O_4N = COOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$, kleine, farblose Prismen aus A., F. 160—161° unter schwacher Gasentw., wl. in h. W. Na-Salz, weifses Pulver, wird an der Luft zu einer zähen, harzartigen M. $AgNO_3$, $CuSO_4$, $CaCl_2$ und Bleiacetat bringen in der Lsg. Fällungen hervor. — *trans-s-Dimethyl-p-äthoxyphenylsuccinaminsäure*, $C_{14}H_{19}O_4N = COOH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$, aus p-Phenetidin und trans-s-Dimethylbernsteinsäureanhydrid. Nadeln aus A., F. 184—185° unter geringer Zers., wl. in h. W. Na-Salz, l. in W. Die Lsg. giebt kolloidale Fällungen mit $AgNO_3$ und $CuSO_4$ und eine im Überschlufs l. Fällung mit Bleiacetat. — *cis-Dimethyl-p-äthoxyphenylsuccinaminsäure*, $C_{14}H_{19}O_4N$, *Trimethyl-p-äthoxyphenylsuccinaminsäure*, $C_{15}H_{21}O_4N = COOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (Platten oder Prismen aus A., wl. in W.) und *Isopropyl-p-äthoxyphenylsuccinaminsäure*, $C_{15}H_{21}O_4N$, lieferten keine Na-Salze. Bei den Verss., dieselben darzustellen, wurde cis-Dimethylpyrantin, bezw. Trimethylpyrantin und Isopropylpyrantin erhalten.

Pyrantin und seine Homologen sind in W. swl. — *trans-s-Dimethylpyrantin*,

$$C_{14}H_{17}O_3N = \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH\text{——}CO \\ \mid \\ CH(CH_3) \cdot CO \end{array} \!\!> N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5,$$ farblose Nadeln, F. 104—105°.

Doch kann event. hier eine Mischung der cis- und trans-Modifikation vorliegen, was noch entschieden werden soll.

Vff. fassen die Resultate ihrer Arbeit folgendermafsen zusammen: 1. Die Einführung von Methylgruppen in einen aromatischen Ring, welcher mittels des N-Atoms an einen Imidring gebunden ist, erhöht die Beständigkeit des letzteren, und zwar um so mehr, je näher die Methylgruppen dem Stickstoffatom sind. — 2. Eine in den Imidring eingeführte Methylgruppe macht ihn weniger beständig; bei der Einführung mehrerer Methylgruppen aber wächst die Beständigkeit und wird nach

Eintritt einer gewissen Zahl größer, als bei dem keine Methylgruppen enthaltenden Ring. — 3. Bei einer analogen Anzahl von Methylgruppen ist eine Substanz, welche Substituenten im aromatischen Ring besitzt, viel beständiger als eine solche, welche sie im Imidring enthält. — 4. Die Einführung einer Äthoxylgruppe in p-Stellung in den aromatischen Ring bewirkt eine große Abnahme der Beständigkeit des Imidringes. (J. Chem. Soc. London 81. 787—806. Juni. Antigua. Leeward Islands. Government Laboratory. Bradford Technical College.) FAHRENHORST.

A. Hilger und **S. Rothenfusser**, *Über die Bedeutung der β-Naphtylhydrazone der Zuckerarten für deren Erkennung und Trennung.* Gelegentlich einer Unters. über die Chemie des Leinsamenschleims konnten die Vff. die reaktionelle Bedeutung des β-Naphtylhydrazins gegenüber verschiedenen Zuckerarten, wie Galaktose, Dextrose und Arabinose, feststellen. Es war den Vff. besonders daran gelegen, eine Trennung der Mischung dieser Zuckerarten zu erreichen. Die Vff. heben zunächst hervor, daß ihre Beobachtungen über Farbe, F. u. Löslichkeit der β-Naphtylhydrazine von denjenigen LOBRY DE BRUYN's u. VAN EKENSTEIN's (Rec. trav. chim. Pays-Bas **1896/97**) erheblich abweichen. Die Verss. wurden von letztgenannten Forschern in essigsaurer Lsg. ausgeführt. Die Vff. sind der Ansicht, daß das Lösungsmittel für die Rk. nicht geeignet ist, da Verss. unter scheinbar gleichen Bedingungen in den Eigenschaften wesentlich verschiedene Reaktionsprodd. lieferten. Dagegen erfolgt die Kondensation in alkoh. Lsg. glatt und liefert reine, gut krystallisierende Verbb.

A. *Galaktose-β-naphtylhydrazon* erhält man durch Zusammengießen einer wss. Galaktoselsg. und einer alkoh. Lsg. von β-Naphtylhydrazin und zwölfstündiges Stehenlassen. Das Hydrazon ist farblos. F. 189—190° (korr.). — B. *Dextrose-β-naphtylhydrazon* erhält man in analoger Weise. Gelbliche Krystallaggregate aus A. F. 177—178° (korr.). — C. *Arabinose-β-naphtylhydrazon*, in analoger Weise hergestellt, bildet weiße Krystallaggregate aus h. A. F. 176—177° (korr.).

Die Vff. haben nun die β-Naphtylhydrazone von Arabinose, Galaktose und Dextrose, welche sie in einem bei der Hydrolysierung des Leinsamenschleims erhaltenen Zuckermenge enthalten glaubten, für die Trennung u. Erkennung der genannten Zucker herangezogen. Außerdem wurde das Verhalten des Benzylphenylhydrazins gegen Arabinose, sowie des Diphenylhydrazins gegen Dextrose verwertet. Es sei aus dem experimentellen Material nur das Resultat mitgeteilt, daß es den Vff. mit Hilfe dieser drei Agenzien gelungen ist, die Zucker aus dem Gemenge zu isolieren u. zu charakterisieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1841—45. 24/5. [8/5.] München. Lab. für angew. Chemie d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

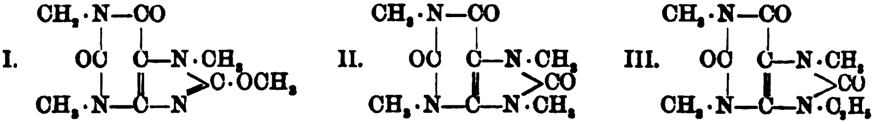
Robert Selby Morrell u. **James Murray Crofts**, *Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlehydrate in Gegenwart von Ferrosulfat.* III. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. **1902**. I. 859.) *d-Erythronsäure.* Strychninsalz, $C_{21}H_{22}O_2N_2,C_4H_8O_5 \cdot H_2O$, aus der S. und Strychnin beim Kochen. Nadeln aus W., verlieren das Krystallwasser nicht unter 130°. — Bei der Oxydation von *Erythrit* mittels verd. HNO_3 (D. 1,2) wurde Oxalsäure u. Erythronsäure erhalten. (J. Chem. Soc. London **81**. 666—75. Juni. Cambridge. Gonville and Caius College Laboratory.) FAHRENHORST.

R. Ditmar, *Über Abkömmlinge des Milchzuckers.* Veranlaßt durch die Veröffentlichung von E. FISCHER und F. ARMSTRONG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 841; C. **1902**. I. 758) über den gleichen Gegenstand, teilt der Vf. folgendes mit: Der nach BODART (Monatshefte f. Chemie **23**. 1; C. **1902**. I. 803) dargestellte *Heptaacetylchlormilchzucker*, $C_{12}H_{14}O_3Cl(O \cdot COCH_3)_7$, schm. sehr unscharf; die Krystalle aus Ä. sintern bei 116° und schm. bei 129°; aus Bzl. durch PAe. gefällt, sintert die Substanz bei 126° und schm. bei 141°. — Beim Kochen der methylalkoh. Lsg. mit

Ag-Carbonat entsteht *Heptaacetylmethyllaktosid*, $C_{12}H_{14}O_3(OCH_3)(O\cdot COCH_3)_7$; Krystalldrusen aus Bzl. + PAe.; F. (unscharf) 65—66°; reduziert FEHLING'sche Lsg. nach kurzem Kochen. — Bei längerer Einw. von Ätzbaryt liefert das Heptaacetylmethyllaktosid Milchzucker; unterbricht man jedoch die Rk. nach kurzem Kochen, so gelingt es, *Methyllaktosid*, $C_{12}H_{21}O_{11}(OCH_3)$, zu isolieren; F. 170—171°; zll. in W., Eg., h. A., sonst wl. — Bei dem Vers., das BODART'sche Verf. für die Darst. von *Heptaacetylbrommilchzucker*, $C_{26}H_{35}O_{17}Br$, zu verwerten, wurde lediglich ein nur schwach bromhaltiges, amorphes, bei ca. 75° schm. Prod. erzielt; eine fast quantitative Ausbeute ergab jedoch die Methode von KÖNIGS und KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 957; C. **1901**. I. 1095): 9 g bei 140° getrockneter Milchzucker wurden mit 15 g Acetylbromid 8 Stdn. unter Lichtabschlufs in Eiswasser turbiniert, der Sirup in Ä. gel. u. mit Eiswasser u. Bisulfit, bezw. Soda bis zum Erstarren geschüttelt. Bei 138° schm. Prismen aus Ä; schm., aus Bzl. durch PAe. gefällt, bei 134°; unl. in PAe.; wl. in W.; l. in A., Bzl., Essigester, Ä.; ll. in Chlf.; reduziert FEHLING'sche Lsg. nach kurzem Kochen; $[\alpha]_D^{14}$ (in Chlf.) = +108,17°. — Bei der Acetylierung des Milchzuckers in Ggw. von $ZnCl_2$ wurde nur die schon von SCHMÖGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1453) beschriebene Oktoacetylverb. erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1951—53. 7/6. [15/5.] Chem. Inst. d. Univ. Graz.) STELZNER.

Wilhelm Wislicenus und **Heinrich Koerber**, *Über die Umlagerung von Laktimäthern in Laktame.* Nach früheren Beobachtungen der Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1467; **35**. 164; C. **1900**. II. 48; **1902**. I. 419) lassen sich Imidoäther durch Erhitzen in Säureamide überführen; auf gleichem Wege können auch cyklische Imidoäther (Laktimäther) in Laktame umgewandelt werden:

Die Rk., für welche in dem Übergang der normalen in die *iso*-Cyanursäureester bei wiederholter Dest. bereits ein Beispiel vorhanden ist, vollzieht sich in der Harnsäuregruppe besonders glatt. — Als *Methoxycaffeïn* (I.) 3 Stdn. im Rohr auf 200° erhitzt wurde, bildete sich, unter geringer Entw. von Methylamin, *Tetramethylharnsäure* (II.); Nadeln aus W.; F. 226°. — *Äthoxycaffeïn* lieferte bei 4-stündigem Er-



hitzen auf 240° die bisher noch unbekannte *1,3,7-Trimethyl-9-äthylharnsäure* (III.), langgestreckte, sechseckige Täfelchen aus A.; F. 197—198°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1991—92. 7/6. [26/5.] Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.) STELZNER.

K. J. P. Orton, *Die Darstellung hochsubstituierter Nitroaminobenzole.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. **1902**. I. 1325.) *1-Nitroamino-2,4,6-tribrombenzol.* Ag-Salz, weifses, unlösliches, gegen Licht unempfindliches Pulver. Ba-Salz, $Ba(C_6H_2O_2N_2Br_3)_2\cdot H_2O$, glänzende Platten; wird, wie die Ba-Salze aller unl. Nitroamine, durch W. zum kleinen Teil dissociiert. — *1-Nitroamino-2,4,6-trichlorbenzol*, Ba-Salz, $Ba(C_6H_2O_2N_2Cl_3)_2\cdot H_2O$, Platten, wl. in k. W. — *s-Trichloranilin.* Nitrat, $C_6H_2Cl_3\cdot NH_2\cdot HNO_3$, Nadeln, werden durch W. zers. — *1-Nitroamino-2,4-dibrom-6-nitrobenzol.* Ba-Salz, $Ba(C_6H_3O_4N_3Br_2)_2\cdot H_2O$, gelbe Platten, zl. in k., ll. in h. W. (J. Chem. Soc. London **81**. 806—14. London E. C. St. Bartholomew's Hospital and College.) FAHRENHORST.

J. Troeger u. **W. Meine**, *Über die Einwirkung von Arylaminen auf m-Benzol-*

disulfonchlorid und 1,2,4-Toluoldisulfonchlorid. Die Halogenatome der in der Überschrift genannten Chloride lassen sich leicht durch Aminreste ersetzen; es gelang den Vff. jedoch ebensowenig wie AUTENRIETH u. HENNINGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1388; C. **1902**. I. 1093), hierbei die Schliefsung eines m-Ringes zu erzielen. — *m-Benzoldisulfonanilid,* $C_6H_4(SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_2^{1,3}$, schm., durch Erwärmen des Chlorids mit Anilin gewonnen, bei 146—147°. — *1,2,4-Toluoldisulfonanilid,* $(CH_3)^1C_6H_3(SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_2^{2,4}$. Krystalle aus verd. A.; F. 189°. — *1,2,4-Toluoldisulfon-o-toluidid,* $CH_3 \cdot C_6H_3(SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Schwach violett gefärbte Krystalle; F. 170—171°. — *1,2,4-Toluoldisulfon-m-toluidid,* $C_{21}H_{22}O_4N_2S_2$. Krystalle; F. 138°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1959—60. 7/6. [17/5.] Pharmazeut.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule. Braunschweig.) STELZNER.

Gilbert Thomas Morgan, *Einflufs von Substitution auf die Reaktionsfähigkeit der aromatischen m-Diamine.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc., s. C. **1902**. I. 1279.) *4,6-Tetramethyldiamino-m-xylol,* D^{18}. 0,9434. Chloroplatinat, $C_{12}H_{22}N_2Cl_6Pt$, rötlichorangefarbene Prismen oder Nadeln aus W., F. unbestimmt über 200°, zl. in W. — *p-Nitrobenzol-5-azo-2,4-tetramethyldiaminotoluol,* $C_{17}H_{21}O_2N_5$, löst sich in konz. H_2SO_4 mit bräunlichroter, in organischen Lösungsmitteln mit tief purpurroter Farbe. Chlorhydrat und Chloroplatinat, rote Fällungen; Nitrat, dunkelrote Blättchen aus A.; Pikrat, rote Nadeln aus A. — *2,4,2',4'-Oktamethyltetraminoditolyl-5,5'-methan,* $C_{23}H_{36}N_4$, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln aufser Lg., l. in verd. wss. Alkalien und Mineralsäuren; giebt beim Erhitzen mit HCl auf 150° einen Farbstoff der Akridinreihe. (J. Chem. Soc. London **81**. 650—57. Juni. London. South Kensington. S. W. Royal College of Science.) FAHRENHORST.

F. D. Chattaway, *Stickstoffchloride, welche die Propionylgruppe enthalten.* (J. Chem. Soc. London **81**. 637—44. Juni. London. E. C. St. Bartholomews Hospital and College. — C. **1902**. I. 1052.) FAHRENHORST.

F. D. Chattaway, *Stickstoffbromide, welche die Propionylgruppe enthalten.* (J. Chem. Soc. London **81**. 814—20. Juni. St. Bartholomews Hospital and College. E. C. Chem. Lab. — C. **1902**. I. 1327.) FAHRENHORST.

Joachim Biehringer und **Albert Busch**, *Über eine neue Umsetzung der Diazoverbindungen.* Die Vff. haben beobachtet, dafs sich bei der Rk. von *Diazobenzolchlorid* mit *Benzoylchlorid* in Gegenwart von Kupferpulver und ganz wenig HCl in wss. Lsg. *Dibenzoylhydrazobenzol,* $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$, bildet. Der Verlauf der Rk. ist vermutlich folgender:

I. $C_6H_5 \cdot N(:N)Cl + Cl \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2Cu = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2CuCl$;
II. $2C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5 = N_2 + C_6H_5N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$.

Das Dibenzoylhydrazobenzol wurde auch aus *Hydrazobenzol* und Benzoësäureanhydrid dargestellt und erwies sich als identisch mit dem auf vorgenanntem Wege erhaltenen Prod. Zum Vergleich wurden auch die Benzoylverbb. der Umlagerungsprodd. des Hydrazobenzols (Benzidin, Semidine, Diphenylin) dargestellt; diese sind vom Dibenzoylhydrazobenzol deutlich unterschieden.

Die *Diazoverbindungen des o- und p-Toluidins* reagieren mit Benzoylchlorid und Kupferpulver in ganz gleichem Sinne wie Diazobenzolchlorid.

Dibenzoylhydrazobenzol, $C_{26}H_{20}O_2N_2$. Prismen oder Blättchen aus A. + W. F. 161° (unkorr.); ll. in A., Aceton, Ä., Chlf., sd. Lg. — *Dibenzoylbenzidin,* $C_{26}H_{20}O_2N_2$. Prismen. F. 352°, unl., aufser in Phenol u. Nitrobenzol. — *Dibenzoyldiphenyl,* $C_{26}H_{20}O_2N_2$. Krystalle. F. 276—278°; nur in sd. Nitrobenzol l. — *Monobenzoyl-o-aminodiphenylamin,* $C_{19}H_{16}ON_2$. Monokline Prismen aus Holzgeist. F.

112°; ll. in A., Aceton, Chlf., weniger l. in Ä. u. Lg. — *Dibenzoyl-p-aminodiphenylamin*, $C_{26}H_{20}O_2N_2$. Rechteckige Tafeln aus Holzgeist. F. 203° (unkorr.). — *Dibenzoyl-p-hydrazotoluol*, $C_{28}H_{24}O_2N_2$. Blättchen aus Lg. F. 157°, ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., sd. Lg. — *Dibenzoyl-o-hydrazotoluol*, $C_{28}H_{24}O_2N_2$. Nadeln. F. 144° (unkorr.); l. in sd. W., Ä., ll. in A., Aceton, Chlf., sd. Lg. — *Dibenzoyl-o-tolidin*, $C_{28}H_{28}O_2N_2$. Nadeln. F. 265°; ll. in h. Pyridin, Chinolin, Pikolin, sonst unl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1964—76. 7/6. [16/5.] Braunschweig. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Hugo Voswinckel, *Über nitrosierte Acylphenylhydrazine.* Der Vf. hat vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2352; C. **1901**. II. 552) zwei nitrosierte Acylphenylhydrazine, das *Benzoylphenylnitrosohydrazin*, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, und phenylnitrosohydrazinsulfonsaures Kalium, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot SO_3K$, beschrieben. Er berichtet jetzt über einige Derivate des Benzoylphenylnitrosohydrazins, mit deren Hilfe sich die α-Stellung der Nitrosogruppe (zum Phenylrest) hat beweisen lassen. Aus dem Na-Salz des Benzoylphenylnitrosohydrazins liefs sich das N-Methylderivat gewinnen; wird aus diesem die Nitrosogruppe abgespalten, so resultiert ein Benzoylphenylmethylhydrazin, welches von der von TAFEL (Ber. Dtsch chem. Ges. **18**. 1743) beschriebenen Verb. $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, verschieden ist, also nur die Konstitution $C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ besitzen kann. Ein weiterer Beweis für diese Auffassung wurde durch die Überführung in eine Dibenzoylverb. erbracht, welche sich als identisch erwies mit dem durch Methylieren von α-β-Dibenzoylphenylhydrazin gewonnenen Prod. — Der Vers., aus dem Ag-Salz des Benzoylphenylnitrosohydrazins ein Alkylderivat herzustellen, hatte nicht den gewünschten Erfolg; es bildete sich vielmehr das von E. FISCHER auf anderem Wege erhaltene Benzoyldiazobenzol, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot C_6H_5$. — Beim Verschmelzen von Benzoylphenylhydrazin mit Schwefel wurde die B. von Benzenylamidophenylmerkaptan, $C_{13}H_9NS$, beobachtet.

Das *Na-Salz des Benzoylphenylnitrosohydrazins*, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N(Na) \cdot CO \cdot C_6H_5$, bildet farblose Krystallnadeln, die in W. und A. sll., in Aceton zl., in absol. Ä. unl. sind. Beim Kochen desselben in methylalkal. Lsg. mit CH_3J entsteht *β-Benzoyl-β-methyl-α-nitrosophenylhydrazin*, $C_{14}H_{13}O_2N_3$, gelb gefärbte Krystallprismen vom F. 108°, zll. in A. und Ä. — *β-Benzoyl-β-methylphenylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$, entsteht aus vorstehender Verb. durch Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lsg. Prismen; F. 136°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1943—47. 7/6. [15/5.] Berlin. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Otto Dimroth, *Über die Merkurierung aromatischer Verbindungen.* Wie der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2154; **32**. 758; Habilitationsschrift, Tübingen 1900; C. **98**. II. 812; **99**. I. 936; **1901**. I. 449) nachgewiesen hat, wirken Merkurisalze auf Bzl., Toluol u. Phenol leicht unter B. von Verbb. des Typus R·Hg·X ein; während jedoch bei der Nitrierung, Bromierung etc. aromatischer Verbb. der Ort des Eintritts der neuen Substituenten durch die Art der schon vorhandenen Substituenten bestimmt wird, erfolgt die „Merkurierung" stets in o- oder p-Stellung. — Die Ortsbestimmung des Hg-Atoms der neuen Substanzen ist leicht auszuführen, weil die Halogene schon bei gewöhnlicher Temperatur — also unter Bedingungen, welche eine Umlagerung ausschließen dürften — einwirken, wobei der Rest ·Hg·X durch Hlg ersetzt wird. — Die Konstitution der Hg-Derivate aromatischer Amine (PESCI), sowie der zum Teil medizinisch wichtigen, merkurierten Phenole u. Phenolcarbonsäuren war bisher nicht richtig erkannt worden; so ist z. B. das *Hydrargyrum salicylicum*, welches bislang als ein basisches Hg-Salicylat der Formel I. galt, in Wirklichkeit eine Quecksilberkohlenstoffverb. der Konstitution II.; das *Hydrargyrum carbolicum* ist keine salzartige Verb. von Phenol und HgO, sondern ein Gemisch dreier kernmerkurierter Phenolderivate; ähnlich dürfte es sich auch mit dem *Hydrargyrum*

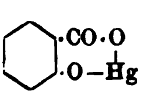
resorcinoaceticum, *thymoloaceticum* und *β-naphtolicum*, ferner mit *Hydrargyrol* und *Asterol* verhalten. — Die Quecksilberkohlenstoffbindung ist im allgemeinen eine zu feste, als dafs die aromatischen Hg-Derivate zu synthetischen Zwecken ausgiebig verwendbar wären. Durch Erhitzen mit Salzsäure, sowie bei der Verwendung saurer Reduktionsmittel wird das Hg durch H ersetzt. Alkalische Reduktionsmittel greifen Verbb., in welchen das Hg mit seinen beiden Valenzen an Kohlenstoff haftet, nicht an, während sie Arylquecksilbersalze in Quecksilberdiaryle überführen. — Diese auch in der aliphatischen Reihe leicht durchzuführende Rk. gestattet mithin eine bequeme Umwandlung quecksilberorganischer Salze in Verbb. mit beiderseitig an Kohlenstoff gebundenem Metall. — In Hg-substituierten Phenolen kann die OH-Gruppe, in merkurierten Aminen die NH_2-Gruppe acyliert oder alkyliert werden, ohne dafs gleichzeitig Hg abgespalten wird. — Merkurierte Phenole lassen sich mit Diazoniumverbb. zu merkurierten Oxyazoverbb. kuppeln; steht jedoch eine ·Hg·X-Gruppe in p-Stellung zum Phenolhydroxyl, so wird sie bei der Kuppelung abgespalten. Aus diesem Verhalten ist zu schliefsen, dafs die Stärke der Quecksilberkohlenstoffbindung etwa der Haftenergie des Carboxyls in Phenolcarbonsäuren entspricht, denn während o- und m-Oxybenzoësäure glatt mit Diazoniumverbb. kuppeln, wird, wie bekannt, in der p-Oxybenzoësäure das Carboxyl durch die Azogruppe verdrängt.

I. **Merkurierung aromatischer Kohlenwasserstoffe.** Der Vf. erinnert hier an seine frühere Beobachtung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 760), dafs man im Merkuriacetat ein bequemes Mittel hat, das *Benzol* von *Thiophen* zu befreien, u. fügt hinzu, dafs das entstehende *Thiophendiquecksilberoxyacetat*, $C_4H_2S \cdot Hg \cdot O \cdot COCH_3$, $Hg \cdot OH$, bei der Destillation mit verd. Salzsäure das Thiophen quantitativ zurückliefert. Hierdurch ist eine brauchbare Methode zur Bestimmung des Thiophens im Handelsbenzol gegeben. — Trägt man 30 g Merkuriacetat in 60 g geschm. *Naphtalin* ein u. erhitzt 20 Min. auf 120°, so hinterbleibt, nach dem Abtreiben des Naphtalinrestes mit Wasserdampf, ein Gemisch von Verbb., aus welchem man das *α-Naphtalinquecksilberacetat* mittels Lg. vom Kp. 100—120° extrahieren kann. — Fügt man dem Rk.-Prod. vor der Behandlung mit Wasserdampf Kochsalz zu, extrahiert den Rückstand mit Ä., l. ihn in 20 Tln. Amylalkohol u. läfst die Lsg. auf 80° erkalten, so fallen die Hg-reicheren Prodd. pulverförmig aus, während das völlig erkaltete Filtrat *α-Naphtylquecksilberchlorid* liefert.

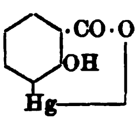
II. **Merkurierung von Nitrobenzol.** Wird Merkuriacetat mit 5 Tln. Nitrobenzol auf 150° bis zur Lsg. erhitzt, so scheidet die Fl. beim Erkalten kleine Mengen glänzender Blättchen einer Merkuroverb unbekannter Zus. aus, u. das mit Kochsalz versetzte, mit Wasserdampf von Nitrobenzol befreite Filtrat hinterläfst *o-Nitrophenylquecksilberchlorid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot Cl$, als halbfeste M. Gelbliche Blättchen aus Eg.; F. 181—182°; l. in Ä., unl. in W.; liefert bei zweistündigem Schütteln mit Brombromkaliumlsg. *o-Nitrobrombenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot Br$, vom F. 41—42°.

III. **Merkurierung aromatischer Amine.** Beim Schütteln einer wss. Hg-Acetatlsg. mit Anilin entstehen o- und p-Aminophenylquecksilberacetat, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot COCH_3$. Letzterer Verb. hat Pesci die doppelte Molekulargröfse und die Formel III. zugesprochen, während er gleichzeitig den Hg-Derivaten des Monoäthyl-,

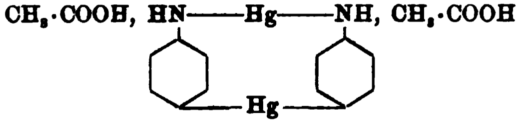
I.



II.



III.



Diäthyl-, Monomethyl-, Dimethyl-, Benzylanilins, Diphenylamins, p-Toluidins u. Dimethyl-p-toluidins analoge Formeln beilegte. Da nun aber die aus Dimethylanilin und Hg-Acetat hervorgehende Verb. mit NaCl ein Chlorid liefert, welches mit dem

p-Dimethylaminophenylquecksilberchlorid (MICHAELIS, RABINERSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2342) aus p-Quecksilberdimethylanilin und $HgCl_2$ identisch ist:

$$[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2Hg + HgCl_2 = 2(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot HgCl.$$

so schliefst der Vf., dafs die Formel IV., welche PESCI diesem Chlorid gegeben hat, unzutreffend ist. Gegen die Annahme PESCI's, dafs in seinen merkurierten Aminen ein Atom Hg an N gebunden ist, spricht entscheidend der Umstand, dafs alle diese Verbb. mit Schwefelammonium in der Kälte kein HgS abspalten, während wirkliche Stickstoffquecksilberverbb., z. B. Merkurianilin, $(C_6H_5\cdot NH)_2Hg$, sich mit genanntem Reagens momentan schwärzen. — Giebt man 18,6 g Anilin zu einer Lsg. von 31,8 g Hg-Acetat in 160 ccm W., so fallen gelbliche Prismen aus, denen sich langsam kugelförmige Aggregate feiner Kryställchen beimischen. Durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus W., sowie auf Grund des verschiedenen Verhaltens der analogen Chloride gegen Essigsäure (siehe unten) lassen sich die erhaltene p- und o-Verb. leicht trennen; Ausbeute an ersterer 40 g, an letzterer 3 g. — *p-Aminoquecksilberphenylacetat*, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot COCH_3$. Prismen aus viel W. oder Chlf.; F. 166 bis 167°; unl. in W., Ä., swl. in A., Chlf.; l. in verd. SS., auch Essigsäure. — Liefert beim Verreiben mit $3^1/_2$ Tln. Essigsäureanhydrid die Acetylverb. $C_{10}H_{11}O_3NHg$; glänzende Blättchen; F. 221°. — *o-Aminophenylquecksilberacetat*, $C_8H_9O_2NHg$. Perlmutterglänzende Blättchen aus verd. A.; F. 158—160°; viel leichter l. als die p-Verb. — Acetylderivat, $C_{10}H_{11}O_3NHg$. Blättchen aus Essigsäure; F. 156—158°; liefert mit Brombromkaliumlsg. *o-Bromacetanilid*, $C_6H_4Br\cdot NH\cdot COCH_3$, Nadeln aus verd. A., F. 99°. — Durch ihr Verhalten gegen Kochsalzlsg. in neutraler und in essigsaurer Lsg. unterscheiden sich die isomeren Acetate scharf von einander. Die o-Verb. ergiebt hierbei stets das *o-Aminophenylquecksilberchlorid*, C_6H_6NClHg, in glänzenden, länglichen Blättchen; kocht man die wässerige Lösung des p-Acetats mit Kochsalz, so fällt das krystallisierte *p-Aminophenylquecksilberchlorid* in glänzenden Blättchen (F. 188° unter Zers., l. in A., Bzl.) aus, fügt man aber NaCl zur essigsauren Lsg. des Acetats, so scheidet sich das amorphe (wohl polymere) Chlorid als gelblicher, in W., A. und verd. SS. unl. Nd. ab. — Zur Trennung des o- und p-Aminophenylquecksilberacetats giebt man deshalb zu der essigsauren Mutterlauge, aus welcher sich die p-Verb. bereits gröfstenteils abgeschieden hat, Kochsalzlsg. und l. aus dem niederfallenden Gemisch von amorphem p-Chlorid und krystallisiertem o-Chlorid das letztere durch w. A. heraus.

Beim gelinden Erwärmen des p-Aminophenylquecksilberacetats, sowie des krystallisierten und des amorphen Chlorids mit konz. Na-Hyposulfitlsg. bildet sich, neben kleinen Mengen HgS, *p-aminophenylquecksilberthiosulfosaures Natrium*; glänzende Blättchen aus sehr wenig W.; F. 95°. Beim Liegen an der Luft, rascher beim Erwärmen mit W., zerfällt dieses Salz unter B. von *p-Quecksilberanilin* und HgS, welch letzteres als ein Zersetzungsprod. von primär entstandenem quecksilberthiosulfosaurem Na anzusehen ist:

$$H_2N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot COCH_3 + Na_2S_2O_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot S\cdot SO_3Na + CH_3\cdot COONa$$

$$2H_2N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot S\cdot SO_3Na = H_2N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + Hg(S_2O_3Na)_2.$$

Die Einw. von Natron- oder Kalilauge auf p-Aminophenylquecksilberacetat liefert p-Aminophenylquecksilberhydroxyd (V.), welches alsbald unter Abspaltung von W. in *p-Merkuriphenylimin* (VI. oder VII.) übergeht. Die in Blättchen krystallisierende Substanz hat PESCI als *p-Quecksilberdiphenylenmerkuridiamin* (VIII.)

IV. $Hg\langle{}^{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2Cl}_{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2Cl}\rangle Hg$ V. $H_2N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$ VI. $HN:C_6H_4:Hg$ VIII. $HN\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot C_6H_4\cdot NH$ (beide N durch Hg verbunden)

aufgefafst. — Bei der Einw. von Jodmethyl auf p-Merkuriphenylimin bildet sich

zunächst *Jodmerkuritrimethylphenylammoniumjodid* (IX.); grüngelbe, baumartig verwachsene Prismen aus A.; F. 139—140°; unl. in W., wl. in A., sll. in Aceton. Die von PESCI als Doppelverb. von X. mit Hg-Jodid aufgefaßte Verb. IX. geht bei der Behandlung mit Ba-Sulfid in *p-Quecksilbertrimethylphenylammoniumjodid* (X.) über:

(VII.) $HN \cdot C_6H_4 \cdot Hg$ ⟶ (IX.). $J(CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot J$

$2J(CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot J$ = (X.) $[J(CH_3)_3N \cdot C_6H_4]_2Hg + HgJ_2$.

Das aus Dimethylanilin und Hg-Acetatlsg. bei Zimmertemperatur erhältliche *p-Dimethylaminophenylquecksilberacetat*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot COCH_3$ (glänzende Nadeln aus A.; F. 165°), ist in verd. SS. l. und wird von k. Schwefelammoniumlsg. nicht zersetzt; mit Kochsalz in verd. Essigsäure oder sd. W. setzt es sich zum entsprechenden *Chlorid*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot Cl$ (MICHAELIS, RABINERSON, l. c.) um; perlmutterglänzende Blättchen aus viel Chlf.; F. 225° unter Blaufärbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2032—45. 7/6. [26/5.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

Arthur William Crossley, *Darstellung und Eigenschaften des 4-Isopropyldihydroresorcins*. (Kurze Reff. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. **1901**. II. 415 und **1902**. I. 1292.) *4-Isopropyldihydroresorcylsäureäthylester*, $C_{12}H_{18}O_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH<{CH(COOC_2H_5) \cdot CO \atop CH_2 \text{———} CO}>CH_2$, ll. in organischen Lösungmitteln, wl. in W. Die wss. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ tiefviolette Färbung. — *4-Isopropyldihydroresorcin* ist wl. in W. und Lg., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die wss. Lsg. ist stark sauer gegen Lackmus und giebt mit $FeCl_3$ tiefpurpurrote Färbung. F. der wasserfreien Substanz 82°, bei 100° bildet sich über der Substanz ein rotes Häutchen. *Dioxim*, $C_9H_{16}O_2N_2$, zers. sich bei 165° unter Gasentw. — *Äthyläther*, $C_{11}H_{18}O_2$ = $C_3H_7 \cdot CH<{CH_2 \text{———} CO \atop CH_2 \cdot C(OC_2H_5)}>CH$, aus dem Ag-Salz u. Äthyljodid in Ä., klare, ölige, hellgelbe Flüssigkeit, Kp_{763}. 284°. — *1-Brom-4-isopropyldihydroresorcin*, $C_9H_{13}O_2Br$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH<{CH_2 \text{——} CO \atop CH_2 \cdot C(OH)}>CBr$, aus Isopropyldihydroresorcin und Brom in Chlf. Perlmutterglänzende Blättchen, unl. in W., ll. in A., Aceton, Äthylacetat. F. 169° zu tiefroter Fl. unter Zers. u. Gasentw. Bei langsamem Erhitzen ist der F. niedriger und hängt ganz von der Schnelligkeit der Temperatursteigerung ab.

Die aus Isopropyldihydroresorcin bei Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ entstehende *β-Isopropyl-δ-ketohexonsäure* besitzt Kp_{15}. 187° und zers. sich bei langsamer Dest. an der Luft. Ag-Salz, $AgC_9H_{15}O_3$, weiße, unl. Fällung. — *Semicarbazid*, $C_{10}H_{19}O_3N_3$, aus der Ketonsäure, Semicarbazidchlorhydrat u. Na-Acetat, kleine, durchsichtige Platten, F. 144° unter langsamer Gasentw. — *Oxim*, sternförmig angeordnete Aggregate kompakter Nadeln aus Äthylacetat, F. 93—94°, unl. in Lg., ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln zumal in der Wärme. — Die Oxydation der Ketonsäure mit HNO_3 (D. 1,15) liefert Pimelinsäure. Aus dem Anhydrid der letzteren und Anilin in Bzl. wurde die *Isopropylsuccinanilsäure*, $C_{13}H_{17}O_3N$, erhalten. Perlmutterglänzende Blättchen aus verd. A., F. 135°, zl. in h. Bzl. und Chlf., ll. in Ä., A., Aceton in der Kälte. (J. Chem. Soc. London **81**. 675—82. Juni. St. Thomas' Hospital. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

M. Rogow, *Über Dialdehyde, welche durch Einwirkung von Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde entstehen*. II. Mitteilung: *Über die Einwirkung von p- und m-Nitrobenzaldehyd auf Vanillin*. Die Kondensation von p- u. m-Nitrobenzaldehyd mit Vanillin vollzieht sich bei weit niedrigerer Temperatur und mit beträchtlich besserer Ausbeute als die gleiche Rk. beim Benzaldehyd (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3881; C. **1902**. I. 118). — Zur Darst. des *p-Nitrobenzaldivanillins*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_2(OH)(OCH_3) \cdot CHO]_2$, wurden 20 g Vanillin, 10 g p-Nitrobenzaldehyd und

10 g $ZnCl_2$ 30 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, die Schmelze mit 50 ccm 80%ig. Essigsäure ausgekocht, der Rückstand nach dem Extrahieren mit 50 ccm sd. A. in 1%ig. Natronlauge gel., das Filtrat mit verd. Salzsäure angesäuert, der Nd. mit W. gewaschen, mit 100 ccm A. gekocht u. aus Acetonlsg. durch W. gefällt. Ausbeute: ca. 11,5 g. Wl. Blättchen; F. 276° (korr.) unter Zers.; Lsg. in Alkalien gelb, in konz. Schwefelsäure grünlichgelb; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. in der Kälte, FEHLING'sche Lsg. beim Erwärmen. — Liefert mit Essigsäureanhydrid + wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure das *p-Nitrobenzaldivanillinhexaacetat*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_2(O\cdot COCH_3)(OCH_3)\cdot CH(O\cdot COCH_3)_2]_2$; mkr. Prismen aus Aceton + PAe. oder viel A.; F. 205,5—207°; ll. in Aceton, Eg., Chlf., Bzl.; wl. in h. Ä., A.; swl. in sd. Lg. — Das aus m-Nitrobenzaldehyd analog zu erhaltende *m-Nitrobenzaldivanillin*, $C_{23}H_{19}O_8N$, krystallisiert aus verd. Essigsäure in mkr. Nadeln; F. 266,5° (korr.) unter Zers.; wl.; Lsg. in Alkalien gelb, in konz. Schwefelsäure grünlichgelb; reduziert k. ammoniakal. Ag-Lsg. sehr schwer, FEHLING'sche Fl. selbst beim Kochen fast garnicht. — *m-Nitrobenzaldivanillinhexaacetat*, $C_{35}H_{35}O_{16}N$. Kleine Prismen aus A.; F. 154—155° (korr.); ll. in Aceton, Eg., Chlf., Bzl., schwerer in h. A.; wl. in sd. Ä.; swl. in Lg. — Das *Bisphenylhydrazon des m-Nitrobenzaldivanillins*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_2(OH)(OCH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5]_2$, bildet sich bei eintägigem Stehen einer mit 5 ccm Phenylhydrazin versetzten Lsg. von 3 g Aldehyd in 20 ccm Eg.; Krystalle aus verd. A.; F. 226° unter Zers.; ll. in Aceton, Essigester, Chlf.; wl. in h. A., Ä.; swl. in Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1961—64. 7/6. [22/5.] München.) STELZNER.

A. Collet, *Einwirkung von Hydroxylamin auf einige Halogenderivate des Methylphenylketons.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf halogenierte Ketone entstehen bekanntlich je nach Auswahl der Versuchsbedingungen entweder halogenhaltige Monoxime oder halogenfreie Dioxime. Vf. hat nach der von KORTEN und SCHOLL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1901; C. **1901**. II. 286) angegebenen Methode die Oxime verschiedener Abkömmlinge des Methylphenylketons dargestellt und weiterhin die Einw. von Hydroxylamin auf ω-monobromierte und ω,ω-dibromierte Derivate des Methyl-p-chlorphenylketons u. des Methyl-p-bromphenylketons bei Siedehitze studiert.

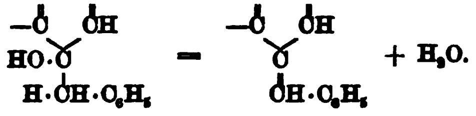
I. Halogenierte Ketoxime. Man löst 10 g (1 Mol.) Keton in 100—150 ccm CH_3OH, fügt 3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat, in wenig W. gelöst, hinzu, läfst 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gieſst in k. W., filtriert den gebildeten Nd. ab, wäscht mit W. und krystalliert aus sd. Lg. oder CS_2 um. *Chlormethyl-p-chlorphenylketoxim*, $CH_2Cl\cdot C(NOH)\cdot C_6H_4Cl$, feine, weiſse Nadeln, F. 100,5 bis 101°, unl. in W., wl. in k. Lg. und CS_2; wird durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 in *Chlor-p-chloracetanilid*, $CH_2Cl\cdot CONH\cdot C_6H_4Cl$, vom F. 168° umgelagert. — *Brommethyl-p-chlorphenylketoxim*, $CH_2Br\cdot C(NOH)\cdot C_6H_4Cl$, farblose, seideglänzende Nadeln, F. 106,5°, l. in h. Lg. und CS_2; liefert beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 *Brom-p-chloracetanilid*, $CH_2Br\cdot CONH\cdot C_6H_4Cl$, vom F. 161°. — *Chlormethyl-p-bromphenylketoxim*, $CH_2Cl\cdot C(NOH)\cdot C_6H_4Br$, farblose Nadeln, F. 115°; liefert beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 *Chlor-p-bromacetanilid*, $CH_2Cl\cdot CONH\cdot C_6H_4Br$, vom F. 180—181°. — *Brommethyl-p-bromphenylketoxim*, $CH_2Br\cdot C(NOH)\cdot C_6H_4Br$, farblose Nadeln, F. 115°, liefert beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 *Brom-p-bromacetanilid*, $CH_2Br\cdot CONH\cdot C_6H_4Br$, vom F. 169—170°. — *Dibrommethyl-p-chlorphenylketoxim*, $CHBr_2\cdot C(NOH)\cdot C_6H_4Cl$, farblose Krystalle, ll. in CH_3OH, A., weniger l. in CS_2; F. unscharf, die Krystalle beginnen bei 102—103° zu sintern, sind aber erst bei 106—108° vollständig geschmolzen. Konz. H_2SO_4 verwandelt das Oxim in *Dibrom-p-chloracetanilid*, $CHBr_2\cdot CONH\cdot C_6H_4Cl$, vom F. 162—163°. — *Dibrommethyl-p-bromphenylketoxim*, $CHBr_2\cdot C(NOH)\cdot C_6H_4Br$, farblose Krystalle, F. 111—112°, ll. in CH_3OH, A., CS_2; liefert beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 *Dibrom-p-bromacetanilid*, $CHBr_2\cdot CONH\cdot C_6H_4Br$, vom F. 170°.

II. p-Chlor- und p-Bromphenylglyoxim. Durch fünf- bis sechsstündiges

Erhitzen einer alkoh. Lsg. von *Dibrommethyl-p-chlorphenylketon* oder *Monobrommethyl-p-chlorphenylketon* mit Hydroxylaminchlorhydrat und überschüssiger Sodalsg. auf dem Wasserbade erhält man *p-Chlorphenylglyoxim*, $C_6H_4Cl \cdot C(NOH) \cdot CH(NOH)$, farblose Nadeln (aus verd. A.), ll. in CH_3OH, A., Ä., unl. in W.; F. 198—199°. — Aus *Mono-* oder *Dibrommethyl-p-bromphenylketon* ist in derselben Weise *p-Bromphenylglyoxim*, $C_6H_4Br \cdot C(NOH) \cdot CH(NOH)$, zu gewinnen, farbloses Krystallpulver, F. 171—172°, unl. in W., ll. in CH_3OH, A., sd. Bzl., wl. in k. Bzl.

III. **Über einige Halogenderivate des Acetanilids.** Die bei der Umlagerung der halogenierten Ketoxime mit H_2SO_4 resultierenden halogenierten Acetanilide lassen sich auch aus Chloracetylchlorid, bezw. Bromacetylchlorid, und p-Halogenanilin darstellen: durch Umkrystallisieren der Rohprodd. aus sd. A. erhält man farblose Krystalle, welche sich durch ihren F. als mit den oben beschriebenen Verbb. identisch erweisen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 539—43. 5/6.) HENLE.

Carl Bülow und **Hans Grotowsky**, *Über die aus Phenylacetylacetophenon und dreiwertigen Phenolen, bezw. Orcin entstehenden 1,4-Benzopyranolderivate.* Ähnlich wie Resorcin kondensieren sich Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon mit Phenylacetylacetophenon zu 2-Phenyl-4-anhydrobenzyldioxy-[1,4-benzopyranolen]. Die ganzen Reihen der dargestellten Verbb. sind als Anhydroprodd. aufzufassen, da eine Wasserabspaltung zwischen der alkoh. Hydroxylgruppe des Pyranolringes und der ihr benachbarten Methylengruppe des Benzyls stattfindet:



a) **Kondensation mit Pyrogallol.** Man löst Phenylacetylacetophenon und Pyrogallol unter Erwärmen in Eg. und leitet in die gekühlte Lsg. 3—4 Stdn. HCl ein. Die Verarbeitung erfolgt wie beim Resorcinkondensationsprod. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1519; C. **1902**. I. 1209). Man erhält so das *salzsaure 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7,8-dioxy-[1,4-benzopyranol]*, $C_{22}H_{16}O_3 \cdot HCl + H_2O$, in rotbraunen Nadeln; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe unter HCl-Abspaltung; die Lsg. fluoresziert nicht; mit W. findet teilweise Dissociation statt; durch Na-Acetat wird die Base in violettschwarzen Flocken gewonnen. — Beim Erhitzen mit Alkali entstehen neben harzigen Prodd. Acetophenon und Benzoësäure. — Pikrat, $C_{28}H_{19}O_{10}N_3$, rotbraune Blättchen, F. 193°. Es entsteht durch Addition von 1 Mol. Pikrinsäure und 1 Mol. Anhydrobase und ist frei von Krystallwasser. — Diacetylverb., $C_{26}H_{20}O_5$, erhält man durch Erhitzen des salzsauren Benzopyranols mit Na-Acetat und Eg. Hellgelbe Nadeln aus verd. A. F. 160° unter Zers. Zl. in A., Ä., Bzl.; unl in W. und Lg. L. in konz. H_2SO_4 mit rötlichgelber Farbe ohne Fluoreszenz. — Dibenzoylverb., $C_{36}H_{24}O_5$, entsteht aus dem salzsauren Benzopyranol nach SCHOTTEN-BAUMANN. Gelbe Nadeln aus Eg. oder Bzl.-Lg. F. 178° unter Zers. — Dimethyläther, $C_{24}H_{20}O_3$, aus dem salzsauren Benzopyranol in Methylalkohol, Na u. Jodmethyl. Nadeln aus verd. A. F. 141—143° unter Zers. L. in den gebräuchlichen Mitteln.

b) **Kondensation mit Phloroglucin.** Die Kombination von Phenylacetylacetophenon mit reinem Phloroglucin erfolgt unter den bekannten Bedingungen. Man erhält das *salzsaure 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-5,7-dioxy-[1,4-benzopyranol]*, $C_{22}H_{16}O_3 \cdot HCl + H_2O$, orangerote Nadeln aus HCl-haltigem A. F. 241° unter Zers.; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; l. in NaOH in der Kälte; in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe unter HCl-Entw. Durch Spaltung mit wss. KOH liefert es Acetophenon, Benzoësäure, Phenylessigsäure und eine Verb., welche die Vff. unter Vorbehalt für ein Benzyldioxyphenylketon halten. — Pikrat, $C_{28}H_{19}O_{10}N_3$, orangerote

Nadeln; Zers. bei 205°; enthält kein Krystallwasser. — Diacetylverb., $C_{26}H_{20}O_6$, entsteht aus dem Pyranol in alkal.-alkoh. Lsg. und Essigsäureanhydrid unter Kühlung. Gelblichweifse Nadeln. Zers. bei 148—149,5°. — Dimethyläther, $C_{24}H_{20}O_4$, entsteht durch Einw. von Dimethylsulfat auf die alkalische Lösung des Pyranols. Gelbe Nadeln aus A. F. 140—142° unter Zers.

c) Kondensation mit Oxyhydrochinon. Die in bekannter Weise vorgenommene Kondensation liefert das salzsaure 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-6,7-dioxy-[1,4-benzopyranol], $C_{22}H_{16}O_3 \cdot HCl + {}^1/_2 H_2O$, braune Blättchen aus salzsäurehaltigem A. F. 169° unter Zers.; das Verhalten ist den vorigen Verbb. analog. Durch Zusatz von Na-Acetat erhält man die freie Base *2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-6,7-dioxy-[1,4-benzopyranol]*, $C_{22}H_{16}O_3$, rubinrote Krystalle aus A.; Zers. bei 170°. — Sulfat, $C_{22}H_{16}O_3 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$, rotbraune Nadeln aus schwefelsäurehaltigem A., beginnt bei 150° zu schm. — Platindoppelsalz, gelbbrauner Nd. — Pikrat, $C_{28}H_{19}O_{10}N_3$, braunrote Krystalle, F. 198° unter Zers.; durch längere Behandlung mit W. wird es in Farbstoff und S. gespalten. — Diacetylverb., $C_{26}H_{20}O_5$, citronengelbe Nadeln oder Blättchen; unl. in Lg., sonst ll., die schwefelsaure Lsg. fluoresziert schwach grün.

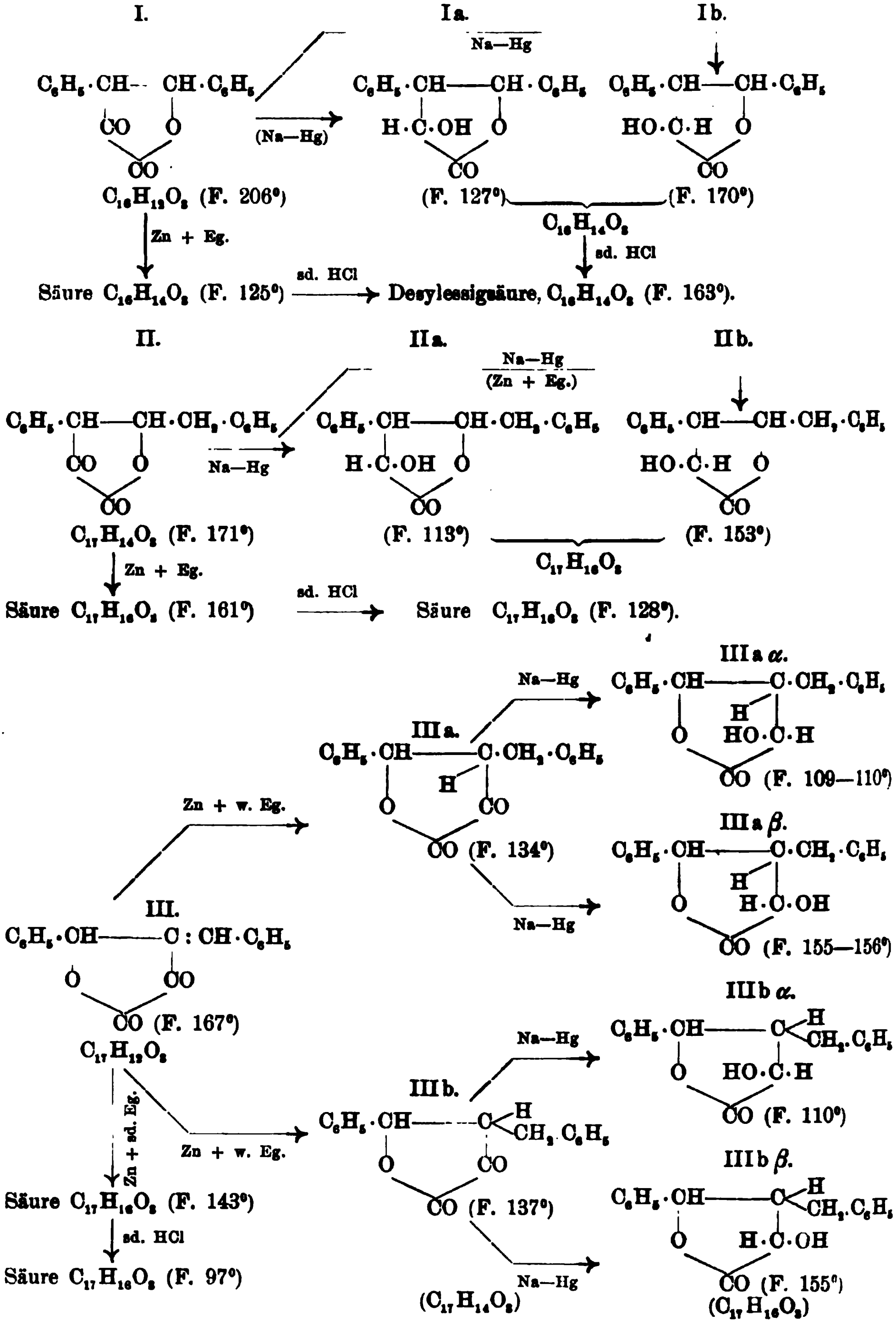
d) Die Kondensation mit Orcin liefert das salzsaure *2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-(5-)oxy-5-(7-)methyl-[1,4-benzopyranol]*, $C_{23}H_{18}O_2 \cdot HCl + 4H_2O$; orangerote Nadeln mit den bekannten Eigenschaften; die gelbe, konz., schwefelsaure Lsg. fluoresziert nicht. — Pikrat, $C_{29}H_{21}O_9N_3$, Zersetzungspunkt bis 181°. — Kobalticyanwasserstoffsaures Salz, $C_{29}H_{21}O_2Co \cdot H_2O$, entsteht durch Zusatz von Kobalticyanwasserstoffsäure [nach Baeyer (Ber. Dtsch. chem Ges. **34**. 2687) bereitet] zur Lsg. des freien Pyranols in Eg., rote Blättchen; verharzen bei 200°. — Acetylverb., $C_{25}H_{20}O_3$, entsteht durch Acetylierung der Base nach Schotten-Baumann oder in Pyridin, gelbe Nadeln, F. 134°. Unl. in Lg., sonst ll. — Benzoylverb., $C_{30}H_{22}O_3$, gelbe Nadeln; Zers. bei 134—136°. — Methyläther, $C_{24}H_{20}O_2$, gelbe Blättchen aus verd. A. F. 141 bis 145°. Unl. in NaOH, Lg.; ll. in h. A., Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1799 bis 1810. 24/5. [3/5.] Tübingen. Lab. d. chem. Inst.) Hönigsberger.

P. Muschinski, *Über die Einwirkung von Zink und Bromisobuttersäureester auf Piperonal (Synthese der α-Dimethyl-β-piperonyläthylenmilchsäure).* Die Reaktion von S. Reformatsky zur Darst. von tertiären β-Oxysäuren, welche in der Einw. eines Gemisches von Zink und Monohalogensäureester auf Carbonylverbb. besteht, ist für aromatische Oxyaldehyde mit der Hydroxylgruppe im Benzolkern nicht verwendbar. Den Grund zu dieser Thatsache kann man in der freien Hydroxylgruppe oder ihrem Sauerstoff allein sehen. Um diese Frage zu entscheiden, wurde eine Verb. verwendet, in welcher der Hydroxylwasserstoff durch ein Radikal ersetzt ist, — das Piperonal. Es zeigte sich, dafs die Rk. in diesem Fall leicht von statten ging.

Molekulare Mengen von Piperonal und Bromisobuttersäureester werden auf Zink gegossen. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird 3 Tage lang bei 60° erhitzt. Das Reaktionsprod. wird mit H_2SO_4 zersetzt. Der resultierende Ester zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum und kann deshalb nicht gereinigt werden. Das Rohprod. wird daher direkt mit 8%ig. NaOH verseift und die freie Säure durch Umkrystallisieren aus h. W. gereinigt. Die *α-Dimethyl-β-piperonyläthylenmilchsäure*, $(CH_3)_2C(COOH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3 <^{O}_{O}> CH_2$, hat einen F. 156°; sie ist in k. W. wl., in h. W. leichter l. — $NaC_{12}H_{13}O_5 + 4H_2O$; das Na-Salz wurde durch Umkrystallisieren gereinigt. — $Ba(C_{12}H_{13}O_5)_2 + 6H_2O$; l. in W. — $AgC_{12}H_{13}O_5$; aus dem Na-Salz und $AgNO_3$ dargestellt; in W. wl. — Bei der Einw. von H_2SO_4 auf die Säure in der Hitze tritt Zers. unter Ausscheidung von CO_2 ein. Es bildet sich ein *Produkt* $C_{11}H_{12}O_2$, vom Kp. 252—254°, wahrscheinlich das *Acetalisobutylen-*

1-dioxy-2,2-methylenbenzol, $(CH_3)_2C:CH\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 370—75. 22/5. Januar. Kiew. Univ.-Lab.) Lutz.

E. Erlenmeyer jun., *Über cis-trans-isomere α-Oxo- und α-Hydroxylaktone und die Selektion bei dem Aufbau von Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.* Bei der Kondensation von *Phenylbrenztraubensäure* mit *Benzaldehyd* entsteht nach Erlenmeyer und Lux (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2225; C. **98**. II. 804) das *α-Oxo-β,γ-diphenylbutyrolakton* (I.), und zwar nur in einer Modifikation, obwohl die zwei asymm. C-Atome enthaltende Substanz in zwei verschiedenen Racemformen erhältlich sein sollte. Durch Reduktion mit Na-Amalgam liefert das α-Oxolakton die beiden stereoisomeren Hydroxylaktone Ia. und Ib., während es bei Anwendung von Zinkstaub u. Salzsäure eine mit den Oxylaktonen isomere S. $C_{16}H_{14}O_3$ noch unbekannter Konstitution ergiebt. Durch Erhitzen mit verd. Salzsäure gehen die beiden Oxylaktone, sowie auch die S. $C_{16}H_{14}O_3$ in *Desylessigsäure*, $(C_6H_5)(C_6H_5\cdot CO)CH\cdot CH_2\cdot COOH$, über. — Das *α-Oxophenylbenzylbutyrolakton*, das dem α-Oxolakton I. homolog ist, existiert in zwei strukturisomeren Formen, welche sich durch die reziproke Bindung des Restes $\dot{C}O\cdot CO\cdot\dot{O}$ mit dem Rest des Moleküls, $C_6H_5\cdot\dot{C}H\cdot\dot{C}H\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, unterscheiden. — Die erste derselben (II.), das *α-Oxo-β-phenyl-γ-benzylbutyrolakton*, erhält man nach Erlenmeyer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1450; C. **99**. II. 93) durch Kochen von Phenylbrenztraubensäure mit Mineralsäuren, und zwar bildet sich auch hier nur eine Modifikation, obwohl man zwei stereoisomere Laktone erwarten sollte. — Das isomere *α-Oxo-β-benzyl-γ-phenylbutyrolakton* gewinnt man durch Reduktion des *α-Oxo-β-benzyliden-γ-phenylbutyrolaktons* (III.) mit Zinkstaub und Eg. in zwei stereoisomeren Formen (IIIa. und IIIb.); löst man das Prod. in wenig Eg., so scheidet sich beim Abkühlen IIIb. in kalkspatähnlichen, in W. unl. Krystallen vom F. 137° ab. In der Mutterlauge findet sich IIIa.; dünne Blättchen aus W.; F. 134°. Die schwerer l. Modifikation liefs sich ferner durch Kondensation von Benzylbrenztraubensäure (W. Wislicenus, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3133; C. **99**. I. 336) und Benzaldehyd mittels Salzsäure bereiten. — Bei der B. stereoisomerer Verbb. findet demnach unter den nach der van't Hoff'schen Theorie möglichen Modifikationen eine „*Selektion*" statt (vgl. Vf., Liebig's Ann. **307**. 106; C. **99**. II. 294), wobei nach den bisherigen Erfahrungen als Regel gilt: Bei dem Aufbau von Körpern mit zwei asymm. C-Atomen durch Kondensation zweier symm. Verbb. wird vorzugsweise nur eine Modifikation gebildet, während bei der B. von Körpern mit asymm. C-Atomen durch Addition meist alle denkbaren racemischen Modifikationen erhalten werden. — Durch Reduktion der drei *α-Oxolaktone* $C_{17}H_{14}O_3$ entstehen sechs stereoisomere Hydroxylaktone $C_{17}H_{16}O_3$ mit drei asymm. C-Atomen. — Bei der Einw. von Na-Amalgam auf das α-Oxo-β-phenyl-γ-benzylbutyrolakton scheidet sich ein Gemisch der Stereoisomeren IIa. und IIb. als Öl ab, welches nach $1^1/_2$ bis 2 Tagen erstarrt. Löst man die so gewonnenen *α-Oxy-β-phenyl-γ-benzylbutyrolaktone* mit h. Chlf. und behandelt das Auskrystallisierte mit viel k. Chlf., so geht IIa. (seidenglänzende Nädelchen; F. 113°) in Lsg., während IIb. (derbe Prismen; F. 153°) zurückbleibt. — Es gelang nicht, diese beiden Hydroxylaktone durch Kochen mit Salzsäure in ein ungesättigtes Lakton oder die zugehörige γ-Ketonsäure umzuwandeln. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid lieferten beide eine bei 142° schm. Acetylverb. Da letztere bei der Verseifung nur das bei 153° schm. Hydroxylakton ergiebt, so ist auf diesem Wege die Umwandlung von IIa. in IIb. möglich. — Durch Reduktion von IIIa. mit Na-Amalgam liefsen sich die beiden stereoisomeren *α-Oxy-β-benzyl-γ-phenylbutyrolaktone* IIIaα. (konzentrisch gruppierte Nadeln; F. 109—110°) und IIIaβ. (Krystalldrusen; F. 155—156°) erzielen, während


I.
Ia.
Ib.
Na—Hg
(Na—Hg)
C16H12O3 (F. 206°)
(F. 127°)
(F. 170°)
C16H14O3
Zn + Eg.
sd. HCl
Säure C16H14O3 (F. 125°)
Desylessigsäure, C16H14O3 (F. 163°).
II.
IIa.
IIb.
Na—Hg
(Zn + Eg.)
C17H14O3 (F. 171°)
(F. 113°)
(F. 153°)
C17H16O3
Säure C17H16O3 (F. 161°)
Säure C17H16O3 (F. 128°).
IIIa α.
IIIa.
Zn + w. Eg.
(F. 109—110°)
(F. 134°)
IIIa β.
(F. 155—156°)
III.
(F. 167°)
C17H12O3
IIIb α.
Zn + sd. Eg.
IIIb.
(F. 110°)
Säure C17H16O3 (F. 143°)
(F. 137°)
IIIb β.
Säure C17H16O3 (F. 97°)
(C17H14O3)
(F. 155°)
(C17H16O3)

die gleiche Rk. bei IIIb. zu den Stereoisomeren IIIbα. (Nadeln; F. 110°) u. IIIbβ. (Nadeln; F. 155°) führte. — Auch diese Oxylaktone wurden von Salzsäure nicht verändert. — Auffallend ist bei den sechs Isomeren $C_{17}H_{14}O_3$, von denen vier und zwei je unter einander stereoisomer sind, die nahe Übereinstimmung in den FF., bei sonst so verschiedenen Eigenschaften. — In diesen wie in anderen Fällen, wo es sich um ein Gemisch stereoisomer Verbb. handelt, zeichnen sich die Lsgg. des Gemisches durch aufserordentliche Klebrigkeit aus; ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei der Trennung racemischer Substanzen mit Hilfe optisch-aktiver SS. und Basen wieder. — Gemische stereoisomerer racemischer Verbb. scheiden sich oft in scheinbar einheitlichen Krystallen ab, welche erst bei wiederholten Umkrystallisationen die für die einzelnen Modifikationen charakteristischen Krystallformen liefern.

Das α-Oxo-β,γ-diphenylbutyrolakton (I.) giebt bei der Reduktion mit Zinkstaub + Eg. eine S. $C_{16}H_{14}O_3$ vom F. 125°; behandelt man das α-Oxo-β-phenyl-γ-benzyllakton (II.) in gleicher Weise, so erhält man eine bei 161° schm. *Säure* $C_{17}H_{16}O_3$, neben nicht unbedeutenden Mengen des Hydroxylaktons IIb. Durch Kochen mit Salzsäure wandelt sich die S. $C_{17}H_{16}O_3$ in eine isomere S. vom F. 128° um. — Reduziert man das α-Oxo-β-benzyliden-γ-phenylbutyrolakton mit Zinkstaub u. Eg., so bilden sich bei Wasserbadwärme die Oxolaktone IIIa. und IIIb., während beim Kochen des Gemisches das Zinksalz einer *Säure* $C_{17}H_{16}O_3$ vom F. 143° entsteht. Durch Kochen mit Salzsäure geht letztere in eine isomere S. vom F. 97° über. — Ob bei der B. der SS. die Hydroxylaktone als Zwischenprodd. auftreten, ist sehr zweifelhaft, da es nicht gelang, die fertigen Hydroxylaktone durch anhaltendes Kochen mit Zn-Acetat + Eg. in die SS. überzuführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1935—42. 7/6. [12/5.] Chem. Inst. von ERLENMEYER und KREUTZ. Strafsburg i. E.)

STELZNER.

A. Sabanejeff u. **M. Prosin**, *Über cyklische Isonitrile und ihre Derivate.* (II.) (Vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 230; C. **1901**. II. 27.) Vf. bespricht in Ergänzung früherer Arbeiten genau die Bedingungen, unter denen bei der Einw. von KOH auf ein Gemisch von Acetylentetrabromid und Anilin die günstigste Ausbeute von *Acetylentriphenyltriamin* resultiert. Zu 190 g KOH in 400 ccm A. (99 %) giebt man tropfenweise ein Gemisch von 50 ccm Acetylentetrabromid und 160 ccm Anilin unter Kühlung. Nach Beendigung der Hauptrk. läfst man noch einige Stunden in k. W. stehen und giefst alsdann $1^1/_2$ l Wasser hinzu. Es scheidet sich hierbei ein schweres, alsbald krystallinisch erstarrendes Öl ab. Zur Reinigung des Acetylentriphenyltriamins krystallisiert man aus h. A. oder Bzl. um. Ausbeute 30 %. Es bildet mit SS. durch W. zerlegbare Salze. $C_{20}H_{19}N_3 \cdot 2HCl$ hat einen F. 170°. — $(C_{20}H_{19}N_3 \cdot 2HCl)_2PtCl_4$ ist in W. wl. — Das Acetylentriphenyltriamin wird auch aus Tribromäthylen und Dibromacetylen erhalten, im ersten Falle in einer Ausbeute von ca. 30 %, im zweiten von 12 % der Theorie. Als primäres Prod. bildet sich stets Phenyldicarbylamin, welches bei der Vereinigung mit Anilin Acetylentriphenyltriamin giebt. Die Rk. ist analog derjenigen der B. von gewöhnlichen Isonitrilen aus $CHCl_3$ und Fettaminen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 398—404. 22/5. [6/3.] Moskau. Univ.-Lab.)

LUTZ.

A. Sabanejeff u. **M. Prosin**, *Über cyklische Isonitrile und ihre Derivate.* (III.) (Vgl. vorstehendes Ref.) Bei der Einw. von Tribromäthylen oder Tetrabromacetylen auf KOH und Schwefelblumen erhielten die Vff. *Phenyldicarbylamin*, $C_2NC_6H_5$, *Dithiooxanil*, $\begin{matrix} S \cdot C \\ | \\ S \cdot C \end{matrix} \!\!> NC_6H_5$, und das *Dithiooxanilid* von WALLACH, das letztere in so guter Ausbeute, dafs vorstehende Methode zu seiner Darst. dienen kann. Das Phenyldicarbylamin, eine ölige Fl., wird durch den Luftsauerstoff leicht zu *Oxanil*,

$C_2O_2NC_6H_5$, oxydiert. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 404—8. 22/5. Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

A. Sabanejeff u. **E. Rakowski**, *Über cyklische Isonitrile und ihre Derivate.* (IV.) (Vgl. die vorstehenden Referate.) Bei der Einw. von Tetrabromacetylen auf p-Toluidin in Ggw. von alkoh. Kali bildet sich das *Amidin* $C_{23}H_{25}N_3$, welches dem Acetylentriphenyltriamin vollkommen analog zusammengesetzt ist. Flocken vom F. 145°. Mit HCl erhält man das Salz $C_{23}H_{25}N_3 \cdot 2HCl$. — Wenn die oben beschriebene Rk. in Ggw. von Schwefel vor sich geht, so erhält man das *Dithiooxparatoluid*, $C_2S_2(NHC_7H_7)_2$, vom F. 150°. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 408—10. 22/5. Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

S. Niementowski, *Amidinartige Derivate des inneren Anhydrids der Anthranilsäure.* Vf. hat seine Unterss. über N-substituierte Abkömmlinge der Anthranilsäure (KOWALSKI und NIEMENTOWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1186; C. **97**. II. 286) wieder aufgenommen und eine Reihe neuer Derivate des wahren Anthranilsäureanhydrids dargestellt. Durch mehrtägiges Erhitzen von Anthranilsäure mit Phenylessigsäure oder deren Äthylester erhält man neben Phenylacetanilid und einem noch nicht näher untersuchten Körper *Phenyläthenyldianthranilsäureanhydrid*, $C_6H_4<{}^{CO\ \ CH_2 \cdot C_6H_5}_{N - C : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H}$, grünlichgelbe Blättchen, F. 283°, swl. in A. u. Bzl., leichter l. in Eg.; Ausbeute kaum 2,5%. Pt-Salz, $(C_{22}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, F. 256 bis 258° unter Zers. — Bei längerem Kochen in alkal. Lösung addiert der Körper 1 Mol. H_2O und liefert *Phenyläthenyldianthranilsäure*, $C_6H_5CH_2 \cdot C<{}^{NC_6H_4CO_2H}_{NHC_6H_4CO_2H}$, farblose Stäbchen, F. 190° unter Aufschäumen, ll. in organischen Lösungsmitteln. Ag-Salz, $Ag_2 \cdot C_{22}H_{16}O_4N_2$, weißer, lichtempfindlicher Nd. — Mit konz. HCl im Rohr auf 210° erhitzt, verliert das Phenyläthenyldianthranilsäureanhydrid 1 Mol. CO_2 und ergiebt *Phenyläthenylanilanthranilsäureanhydrid*, $C_6H_4<{}^{CO\ \ CH_2C_6H_5}_{N - C : NC_6H_5}$, seideglänzende, weiße Nadeln, F. 229°, l. in organischen Lösungsmitteln.

Kondensiert man 1 Mol. Anthranilsäure mit 1 Mol. Malonsäureester, so resultiert nach der Gleichung:

$$2C_7H_7O_2N + C_7H_{12}O_4 = C_{17}H_{12}O_5N_2 + 2C_2H_6O + H_2O$$

das *Anhydrid der Methenyldianthranilessigsäure*, $C_6H_4<{}^{CO\ \ CH_2CO_2H}_{N - C : N \cdot C_6H_4CO_2H}$, mkr. Platten, F. 302° unter Zersetzung, unl. oder swl. in allen Solvenzien; wird durch mehrstündiges Erhitzen in alkalischer Lösung zu *Methenyldianthranilessigsäure*, $C_6H_4<{}^{CO_2H\ \ CH_2CO_2H}_{NH - C : N \cdot C_6H_4CO_2H}$, aufgespalten, feine Stäbchen, F. 190° unter Aufschäumen, ll. in W. und organischen Solvenzien. — Die Kondensation von 2 Mol. Anthranilsäure mit 1 Mol. Malonsäureester führt nach der Gleichung:

$$4C_7H_7O_2N + C_7H_{12}O_4 = C_{31}H_{20}O_6N_4 + 2C_2H_6O + 4H_2O$$

zu dem *Dianhydrid der Malontetranthranilsäure* (Formel I.), gelbliche Nadeln, F. ca. 275° unter Aufschäumen, wl. in Eg., l. in Phenylhydrazin. — Mehrstündiges Kochen der alkal. Lsg. verwandelt den Körper in *Malontetranthranilsäure* (Formel II.),

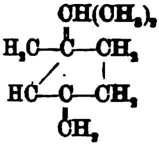
$$\text{I.}\ CH_2\left[\cdot C<{}^{N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H}_{N \cdot C_6H_4 \cdot CO}\right]_2 \qquad \text{II.}\ CH_2\left[\cdot C<{}^{N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H}_{NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H}\right]_2$$

weiße Nadeln, F. 263—265° unter Aufschäumen, swl. in organischen Solvenzien, l.

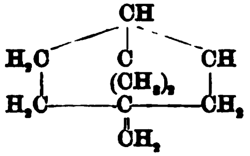
in Alkalilaugen, unl. in verd. Säuren. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1902**. 232—34. April. [14/4.*].) Henle.

F. W. Semmler, *Über Sabinen.* Das im Sadebaumöl vorkommende *Sabinen*, $C_{10}H_{16}$ (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1455; C. **1900**. II. 93; vgl. auch Fromm, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1191; C. **1900**. I. 1221), in welchem Semmler den ersten Repräsentanten seiner „Pseudoterpene“ auffand, lieferte beim Abbau Sabinenglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, eine Sabinensäure genannte α-Oxysäure, $C_{10}H_{16}O_3$, und das Sabinenketon, $C_9H_{14}O$. — Die physikalischen Daten lassen erkennen, daſs Sabinen nur eine Doppelbindung enthält, also ein bicyklisches Terpen ist; da sich bei weiterer Oxydation des Glykols und der Oxysäure Dihydrocuminalkohol und Dihydrocuminsäure bilden, so muſs das Sabinen einen Sechsring, mit einer Isopropyl- und einer Methylengruppe in p-Stellung zu einander, enthalten, mithin der Formel I. (Tanacetontypus) oder II. (Carontypus) entsprechen. — Über die Lage der Brückenbindung gab die Oxydation des *Sabinenketons*, welches man durch Oxydation von Sabinen mit $KMnO_4$ oder von Sabinensäure mit PbO_2 darstellen kann, Aufschluſs. Digeriert man dieses Keton etwa 10 Min. mit alkal. Bromlsg. auf der Schüttelmaschine, so scheidet sich Bromoform oder Tetrabromkohlenstoff ab, u. es entsteht in guter Ausbeute *Tanacetondicarbonsäure* (III.) vom F. 142 bis 143°. — Der Vf. schlieſst hieraus, daſs das Sabinenketon die Formel IV. u. das

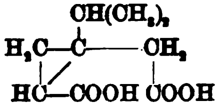
I.



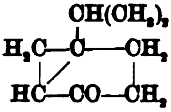
II.



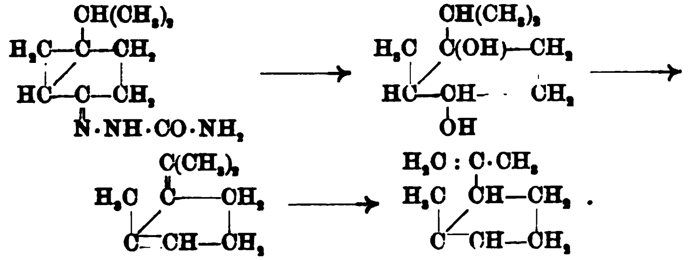
III.



IV.



Sabinen die Formel I. besitzt. — Als das bei 135—137° schm. *Sabinenketonsemicarbazon* mit 25°/$_0$ig. Schwefelsäure kurze Zeit erwärmt wurde, bildete sich das Keton nicht zurück, sondern es entstand ein zweifach ungesättigter *Kohlenwasserstoff*, C_9H_{14}; Kp. 165—166°; D^{20}. 0,839; n_D = 1,4732; Molekularrefraktion 40,9. — Da dieser KW-stoff von Na + A. nicht reduziert wird, so folgert der Vf., daſs die beiden Doppelbindungen desselben nicht benachbart stehen, und formuliert die Entstehung des KW-stoffes, analog dem Übergang von Tanaceton in Isothujon, wie folgt:



Bei der Reduktion des Sabinenketons mit Na + A. wird neben *Sabinenalkohol*, $C_9H_{16}O$, auch eine Verb. $C_9H_{18}O$ gewonnen. Dies beweist, daſs ein neben einer Ketogruppe stehender Dreiring sich analog wie eine doppelte Bindung verhalten kann, und zeigt von neuem die groſse Analogie, welche in den Bindungsverhältnissen eines Dreiringes und einer doppelten Bindung herrscht. — Bei dem Versuch, den Sabinenalkohol mit $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4 wieder zum Keton zu oxydieren, wurde der gröſste Teil des A. in den KW-stoff C_9H_{14} umgewandelt u. nur wenig Sabinen-

keton erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2045—49. 7/6. [21/5.] Chem. Inst. der Univ. Greifswald.) STELZNER.

Ernst Deussen, *Zur Kenntnis des westindischen Sandelholzöls.* In Fortsetzung seiner Unters. (Arch. der Pharm. **238**. 149; C. **1900**. I. 858; vgl. auch v. SODEN, Pharm. Ztg. **45**. 229; C. **1900**. I. 858, sowie v. SODEN u. ROJAHN, Pharm. Ztg. **45**. 878; C. **1900**. II. 1274) hat Vf. durch Fraktionieren der niedriger sd. Anteile des Öls zwei Fraktionen erhalten, welche aus Sesquiterpenen bestehen und durch Dest. über Na gereinigt wurden. Das neue *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$, geruchloses Öl, zeigt Kp_{26}. 139—141°, D^{15}. 0,902, α ca. —5°. Das höher sd. Sesquiterpen ist das *Rechtskadinen*, $C_{15}H_{24}$, farb- u. geruchlose Fl., D^{15}. 0,9247, α +50°, n_D = 1,5108, Kp. 260 bis 261°, Kp_{20}. 153—154°, welches gröfsere Neigung zum Verharzen zeigt wie Linkskadinen u. beim Behandeln mit HCl in das Chlorid des letzteren übergeht. Zwischen beiden KW-stoffen befindet sich noch eine sehr zur Verharzung neigende Fraktion vom Kp_{26}. 150—152°, D^{15}. 0,914, α +10 bis +15°, welche auch aus Sesquiterpenen besteht und mit HCl kein kryst. Prod. giebt. Die Sesquiterpene des westindischen Sandelholzöls betragen ca. 30—40°/₀. Die in den Vorläufen befindlichen riechenden Bestandteile des Öls scheinen esterartiger Natur zu sein. (Arch. der Pharm. **240**. 288—93. 31/5. [28/4.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie.) v. SODEN.

J. T. Hewitt u. **J. N. Tervet**, *Oxoniumsalze des Fluorans und seiner Derivate.* (J. Chem. Soc. London **81**. 663—66. Juni. East London. Technical College. — C. **1902**. I. 1296.) FAHRENHORST.

R. Fosse, *Über die Natur und die Eigenschaften der bei der Einwirkung von Chloroform auf β-Naphtol gebildeten Körper.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1901**. I. 894. 945. 1321; II. 429. 593. 1165; **1902**. I. 123. 314. 475. 936. 1296.) Bei der Einw. von Chloroform auf β-Naphtol resultiren vier voneinander verschiedene, wohl charakterisierte Verbb., der *Oxynaphtaldehyd*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CHO$, das *Dinaphtoxanthydrol*, $CHOH{<}(C_{10}H_6)_2{>}O$, das *Dinaphtoxanthen*, $CH_2{<}(C_{10}H_6)_2{>}O$, und das *Naphtoldinaphtoxanthen*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH{<}(C_{10}H_6)_2{>}O$. Über den Oxynaphtaldehyd hat Vf. schon früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 371; C. **1901**. I. 1009) berichtet, Gegenstand der vorliegenden Abhandlung sind das Dinaphtoxanthydrol, das Dinaphtoxanthen und das Naphtoldinaphtoxanthen u. deren Abkömmlinge. Die Einw. von Chlf. auf β-Naphtol ist schon früher von ROUSSEAU (Ann. Chim. Phys. [5] **28**. 151; C. **82**. 178. 711. 712) studiert worden, doch hat hat ROUSSEAU B. und Zus. der Reaktionsprodd. nicht richtig erkannt und das Dinaphtoxanthydrol als *Dinaphtylenglykol*, das Dinaphtoxanthen als *Dinaphtylenglykolanhydrid*, das Naphtoldinaphtoxanthen als *Dinaphtylenalkohol* aufgefafst u. beschrieben. Die von ROUSSEAU in die Litteratur eingeführten Körper sind teilweise zu streichen, teilweise durch die Namen der vom Vf. aufgefundenen Verbb. und ihrer Derivate zu ersetzen.

Über die Ergebnisse der Unterss. des Vf.'s ist im wesentlichen schon (l. c.) referiert worden. Die früher (C. **1901**. I. 894. 945) als Naphtylolnaphtyloxynaphtylmethan, Methoxynaphtylnaphtyloxynaphtylmethan und Äthoxynaphtylnaphtyloxynaphtylmethan bezeichneten Verbb. erhalten jetzt die Namen Naphtoldinaphtoxanthen, Methoxynaphtoldinaphtoxanthen und Äthoxynaphtoldinaphtoxanthen. Weiter ist folgendes nachzutragen: Dinaphtoxanthydrol und *Bisdinaphtoxanthenoxyd* werden beide durch Essigsäureanhydrid in *Acetyldinaphtoxanthydrol*, $CH_3CO_2 \cdot CH{<}(C_{10}H_6)_2{>}O$, übergeführt, Krystalle (aus A.), F. 194°. — Das Pikrat des Dinaphtoxanthydrols bildet einen roten Nd. vom F. 205—211°. — Darst. von Dinaphtoxanthen: In eine Lsg. von 2 Mol. β-Naphtol in Eg., in welcher 1 Mol. Formaldehyd suspendiert ist, leitet man HCl, bis das Ganze zu einer krystallinischen M. (Dinaphtolmethan) erstarrt ist; man erhitzt unter weiterem Einleiten von HCl am Rückflufskühler zum Sieden,

destilliert die Essigsäure ab, behandelt den Rückstand mit h. NaOH, wäscht, trocknet und krystallisiert aus Bzl. um. — Das Pikrat des Dinaphtoxanthens hat die Zus. $C_{21}H_{14}O \cdot 2C_6H_3O_7N_3$ und bildet rote Krystalle vom F. 173°. — Das *Bromdinaphtoxanthen (Dinaphtoxanthoxoniumhypobromit)* bildet mit Essigsäure eine Molekularverb. von der Zus. $CH{<}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}OBr + C_2H_4O_2$. — Das Dinaphtoxanthydrol liefert mit H_2SO_4 einen sauren Ester von der Zusammensetzung $SO_4H \cdot O{<}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}CH + SO_4H_2 + H_2O$, rote Nadeln mit goldgelbem Reflex. — Das *Bisdinaphtoxanthenamin*, $NH[CH{<}(C_{10}H_6)_2{>}O]_2$, bildet weiße Krystalle (aus Bzl. oder Chlf.) vom F. ca. 235° unter Zers. — Das Bromdinaphtoxanthen reagiert mit Zn nach der Gleichung:

$$2\,CH{<}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}OBr + Zn = ZnBr_2 + \left[CH{<}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}O\right]_2$$

unter B. von *Bisdinaphtoxanthen*, dicke, farblose Prismen (aus sd. Bzl.), F. ca. 300°. — Darst. von Naphtoldinaphtoxanthen: Zu einer Lsg. von 300 g β-Naphtol und 350 g NaOH in 4 l H_2O, welche auf 60° gehalten wird, läßt man vermittelst eines Tropftrichters allmählich 300 g Chloroform zufließen; der an den Wänden des Gefäßes sich absetzende Nd. wird mit h. W. gewaschen, getrocknet, mit alkoh. KOH extrahiert und die alkoh. Lsg. mit k. W. niedergeschlagen; der milchige, weiße Nd. wird wiederum gewaschen und getrocknet, darauf aus Nitrobenzol und schließlich aus Aceton umkrystallisiert. Das Naphtoldinaphtoxanthen bildet dicke, farblose Prismen vom F. 273°, in wss. Alkalien ist es unl., doch löst es sich in alkoh. Alkali. Wenn man die Krystalle mit A. zerreibt, so lösen sie sich nicht auf, aber der Zusatz geringer Mengen von KOH oder NaOH verursacht sofortige Lsg., durch Hinzufügen von H_2O zu der alkoh. Lsg. wird das Naphtoldinaphtoxanthen unverändert wieder ausgefällt. Offenbar wird die Phenolfunktion des Körpers durch sein hohes Molekulargewicht abgeschwächt, ohne aber gänzlich zu verschwinden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 496—539. 5/6. Org.-chem. Lab. der Sorbonne.) Henle.

E. A. Kehrer, *Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. Franz Feist: Studien in der Furan- und Pyrrolgruppe.* Die Litteraturzusammenstellung Feist's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1537; C. **1902**. I. 1226) über substituierte Pyrrol-α-carbonsäuren ist nicht ganz vollständig, und seine Bemerkung, die Darst. derartiger SS. nach der Paal-Strasser-Knorr'schen Methode durch Einw. von Ammoniak, bezw. Aminen auf 1,4-Diketone oder 1,4-Diketonsäuren sei nicht möglich, weil die erforderlichen SS. zur Zeit noch unzugänglich sind, trifft nicht zu. In früheren Arbeiten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 917; **32**. 1176; **34**. 1263; Liebig's Ann. **294**. 165; C. **95**. I. 1163; **99**. I. 1204; **1901**. I. 1264; **97**. I. 962) hat der Vf. nachgewiesen, daß man durch Kondensation von Furfurol mit geeigneten Ketonsäuren oder Ketonen und Öffnen des Furankernes der entstandenen Kondensationsprodd. nach dem Verf. von Marckwald die notwendigen 1,4- und 4,7-Diketonsäuren bereiten kann. Durch Einw. von Ammoniak auf die *Phenacyllävulinsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, ist auch bereits die *$\beta$-2-Phenylpyrryl-5-propionsäure* (I.) synthetisiert worden, während sich analog aus der *Oktan-4,7-dionsäure* die *β-2-Methylpyrryl-5-propionsäure* und aus der *Dilävulinsäure* die bei ca. 166° schm. *β-Pyrryl-2,5-dipropionsäure* (II.) ergaben. Die nähere Unters. dieser SS. und Pyrrolderivate

I.

```
      CH—HC
C6H5·C—N—C·CH2·CH2·COOH
```

II.

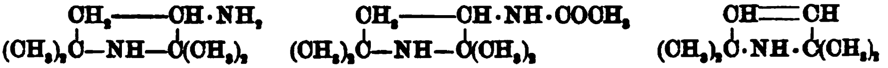
```
                    CH——HC
HOOC·CH2·CH2·C—NH—C·CH2·CH2·COOH
```

ist in Angriff genommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2009—10. 7/6. [14/5.] Lab. f. allgem. Chemie. Techn. Hochschule. Stuttgart.) Stelzner.

Hermann Pauly, *Studien in der Reihe der Hydropyrrole.* Die Arbeit ist eine Zusammenstellung und Vervollständigung einiger bereits veröffentlichter vorläufiger Mitteilungen (H. Pauly u. A. Schaum, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2287; C. **1901**. 481; H. Pauly u. O. Boehm, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2289; C. **1901**. II. 482). Sie enthält in ihrem ersten Teil eine Diskussion der erhaltenen Ergebnisse, wobei Vf. auf die außerordentliche Ähnlichkeit hinweist, welche die aus den Pyrrolin- und Pyrrolidincarbonsäureamiden erhaltenen Amino- und Ketopyrrolidine und deren Abkömmlinge mit den entsprechenden Verbb. der Piperidinreihe zeigen, so daß man wohl berechtigt ist, von einer Kern- oder besser Ringhomologie beider Arten von Verbb. zu sprechen. Trotzdem sind aber auch Rkk. beobachtet worden, welche deutliche Unterschiede zwischen den entsprechenden Verbb. beider Körperklassen erkennen lassen.

Von den Einzelheiten des experimentellen Teils ist folgendes zur Ergänzung nachzutragen: Das als Ausgangsmaterial dienende *Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid* stellt man durch Eintragen von Dibromacetonaminbromhydrat in käufliches, konz. wss. NH_3 dar; durch Einw. einer k. Lsg. von Kaliumhypobromit auf die mittels NaHg reduzierte Verb. erhält man das *β-Amino-$\alpha\alpha_1$-tetramethylpyrrolidin* (I.), wasserhelle, hygroskopische Fl., Kp_{761}. 174° (korr.) ohne Zers. Die halogenwasserstoffsauren Salze sind hygroskopisch u. außerordentlich ll. in W. Platindoppelsalz, $(C_8H_{18}N_2 \cdot 2HCl)PtCl_4 + 3H_2O$, orangerote Prismen, zersetzen sich bei 215° (Schwarzfärbung).

I. II. III.



Pikrat, $C_8H_{18}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln (aus heißem W.), F. 242°. Carbamat, $C_8H_{18}N_2 \cdot CO_2$, fällt beim Einleiten von trocknem CO_2 in eine äth. Lsg. der Base als weiße, kreideartige M., mkr. Nädelchen, aus; F. 142—145° (Zers.). — Bei Einw. von Acetanhydrid auf die Base in der Kälte entsteht eine an der Luft rasch zerfließende *Monoacetylverbindung*, F. 70°, Kp_{16}. 155°, welcher Formel II. zukommt, da ihr Chlorhydrat mit salpetriger S. unter B. eines Nitrosamins reagiert, wobei sich kein N entwickelt. In der Hitze bildet sich aus dem Amin u. überschüssigem Acetanhydrid die *Diacetylverbindung*, Krystallpulver (aus Bzl.), F. 166—167°.

Bei Einw. von salpetriger S. ($NaNO_2$ + HCl) auf das Amin in der Kälte erhält man das *$\alpha\alpha_1$-Tetramethylpyrrolin* (III.), wasserhelle, leicht bewegliche Fl., Kp. 114 bis 116°, die ammoniakalischen, aber zugleich an Pyridin und Menthol erinnernden Geruch besitzt. Seine halogenwasserstoffsauren Salze sind sll. in W. Platinat, $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, orangefarbene, prismatische Täfelchen, F. (wasserfrei) 200° (Zers.), recht ll. in h. W., zwl. in k. W. Pikrat, Nädelchen, F. 255—256°.

Gleich dem *α*-p-Aminotrimethylpiperidin von Harries giebt auch das Aminotetramethylpyrrolidin bei Einw. von CS_2 zwei (stereo-?) isomere dithiocarbaminsaure Salze (a-Thiocarbamat, F. 142—144°, b-Thiocarbamat, F. 170°), die in ihren Entstehungsbedingungen, Eigenschaften und Umwandlungen den Thiocarbamaten der *α*-Form des Aminotrimethylpiperidins ganz analog sind.

Von den Salzen des *β-Amino-N-$\alpha\alpha_1$-pentamethylpyrrolidins (Amino-N-methyl-$\alpha\alpha_1$-tetramethylpyrrolidin)* (IV.) (C. **1901**. II. 482) sind die halogenwasserstoffsauren,

IV. V. VI.

das Carbamat (das sogar in Ä. l. ist), sowie das Aurat u. Platinat sll. in W. u. A. Pikrat, $C_9H_{20}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 215°; neutrales Oxalat, $C_9H_{20}N_2 \cdot C_2O_4H_2$, farbl. Blättchen (aus W. + A.), F. 216°. — *Acetylamino-N-$\alpha\alpha_1$-penta-*

methylpyrrolidin. B. durch Einw. von Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur; strahlig-krystallinische M., F. 87°, Kp_{11}. 145—146°. — *N-$\alpha\alpha_1$-Pentamethylpyrrolidophenylthioharnstoff.* B. aus dem Amin und Phenylsenföl; Nädelchen (aus Methylalkohol), F. 146°. — Wie schon berichtet, liefert auch diese methylierte Base zwei verschiedene Thiocarbamate; die Ansicht von HARRIES über die B. dieser isomeren Verbb. kann daher nicht aufrecht erhalten werden.

Behandelt man das Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid direkt, also ohne vorhergehende Reduktion, mit Kaliumhypobromit, so erhält man das *β-Keto-$\alpha\alpha_1$-tetramethylpyrrolidin (Tetramethylpyrrolidon)* V., schwach gelblich gefärbte Fl., Kp_{740}. 175°; Chlorhydrat, $C_8H_{15}ON \cdot HCl$, feine, hygroskopische, in W. und A. sll. Nadeln. Aurat, $C_8H_{15}ON \cdot HCl,AuCl_3$, hellgelbe Nädelchen, F. 178°; Platinat, orangefarbene, krystallwasserhaltige, quadratische Täfelchen. Pikrat, $C_8H_{15}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$, hellgelbe Blättchen (aus A.), F. 226°. Über das *Nitrosamin*, das *Cyanhydrin* und *Oxim* des Ketotetramethylpyrrolidins, sowie die Reduktion des letzteren und auch des Tetramethylpyrrolidins selbst ist (C. **1901**. II. 482) schon berichtet worden. Von der in letztem Falle neben dem *β-Hydroxytetramethylpyrrolidin* (*β-Oxy-$\alpha\alpha_1$-tetramethylpyrrolidin*) entstehenden *Base* $C_8H_{19}ON = H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ (?), deren Platinat, $C_8H_{19}ON \cdot H_2PtCl_6$, 1 Mol. Krystallalkohol zu enthalten scheint und (getrocknet) bei 170° schm., ist zu erwähnen, dafs sie bei der Oxydation mittels Eg. und CrO_3 ziemlich glatt in NH_3 und einen N-freien Körper, Kp. etwa 150°, zerfällt, der Geruch nach Mesityloxyd besitzt u. Brom addiert. Bei Einw. von N_2O_3 bildet sich aus ihr ein gelbes, terpentinartig riechendes, das Verhalten von Salpetrigsäureestern zeigendes Öl. *Benzoyl-β-hydroxytetramethylpyrrolidin.* B. aus dem Chlorhydrat der Hydroxyverb. und Benzoylchlorid bei 150—155°; die freie Base ist ein nicht erstarrendes Öl, das Chlorhydrat, $C_{15}H_{21}O_2N,HCl$, bildet atlasglänzende Nädelchen (aus Äthylacetat), F. 216°. Die physiologische Wirkung dieser Verb., sowie des entsprechenden, nur als harzige, weifse M. gewonnenen Mandelsäureesters ist bereits (C. **1901**. II. 483) angegeben worden.

β-Keto-N-$\alpha\alpha_1$-pentamethylpyrrolidin VI. B. durch Einw. von Brom und KOH auf N-Methyltetramethylpyrrolincarbonsäureamid; gelblich gefärbte, glasige, stellenweise krystallinisch erstarrende M., die sich beim Aufbewahren an der Luft rötet und später bräunt, F. 43°, Kp_{755}. 187—188°; Geruch campherartig u. ammoniakalisch. Chlorhydrat, sll. in W.; Jodhydrat, Nadeln, F. oberhalb 220° (Zers.). *Oxim*, F. etwa 104°, sublimiert in Nädelchen. (LIEBIG's Ann. **322**. 77—130. 27/5. [26/2.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

Carl Renz, *Verbindungen von Chlorsilber mit organischen Basen.* Im Gegensatz zu den bekannten, gegen Luft und Licht ziemlich unbeständigen Doppelverbb. mit Ammoniak und Salmiak, sind die AgCl-Doppelverbb. gewisser organischer Basen schön krystallisierte, lichtbeständige und recht haltbare Substanzen. — Das *1,2-Chlorsilberpyridinchlorhydrat*, $AgCl,2C_5H_5N \cdot HCl$, bereitet man durch längeres Schütteln einer konz. salzsauren Pyridinlsg. mit AgCl, Einengen des Filtrats bei ca. 50°, Trocknen der krystallinischen Abscheidung im Vakuum über Schwefelsäure u. längeres Schütteln des Prod. mit Amylalkohol, welcher beigemengtes Pyridinchlorhydrat l. Weifses Krystallpulver, bezw. Kryställchen aus Aceton; zers. sich beim Erhitzen, sowie in Berührung mit W., Methyl- und Äthylalkohol, wasserhaltigem Ä. oder Glycerin etwas hygroskopisch. — Fügt man konz. Salzsäure zu einer Lsg. von AgCl in Chinolin, so scheidet sich bei schwachem Erwärmen *1,1-Chlorsilberchinolinchlorhydrat*, AgCl, $C_9H_7N \cdot HCl$, in weifsen, ziemlich lichtbeständigen Nadeln ab, welche gegen Ä. beständig sind, aber von W., Methyl- und Amylalkohol leicht zers. werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1954—56. 7/6. [15/5.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

E. Knoevenagel u. **J. Fuchs,** *Über die isomeren Dihydrolutidindicarbonsäureester von R. Schiff und P. Prosio.* (Vgl. Gaz. chim. ital. **25**. [2] 65.) Eine Unters. über den Dihydrolutidindicarbonsäureester (F. 183—185°), über die von den Vff. später ausführlich berichtet werden wird, ergab, daſs der Ester in Ggw. geringer Mengen Platinmohr schon bei 120° unter Entw. von H und B. eines Gemenges von Lutidindicarbonsäureester und Hexahydrolutidindicarbonsäureester, welche beide in verd. HCl l. sind, verändert wird. Bei höheren Temperaturen tritt die B. des dihydrierten Prod. in den Vordergrund; bei 200—265° ist die entwickelte Menge H der für 2 Atome berechneten nahezu gleich; bei Temperaturen von 300° und darüber mengen sich dem H Äthylen und Äthan bei infolge der Abspaltung einer Carboxäthylgruppe und B. von Lutidinmonocarbonsäureester. Durch diese Resultate wurden die Vff. nun auf das Verhalten der Dihydropyridincarbonsäureester gegen HCl aufmerksam gemacht, worüber in der Litteratur diverse Angaben vorliegen, die auf manche Analogie mit dem oben beschriebenen Verhalten gegen Platinmohr schlieſsen lassen. So geben z. B. Griess u. Harrow (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2743) an, daſs Dihydrolutidindicarbonsäureester beim L. in verd. HCl in Lutidincarbonsäureester verwandelt werde. H werde dabei jedoch nicht entwickelt. Es schien den Vff. danach möglich, daſs der Dihydrolutidindicarbonsäureester auch unter dem Einfluſs von HCl neben dem dehydrierten Prod. entweder H oder höher hydrierte Ester liefere. Diesen Schlüssen, sowie den Angaben von Griess u. Harrow, stand allerdings eine Unters. von Schiff und Prosio (Gaz. chim. ital. **25**. II. 65) gegenüber, nach welcher der fragliche Ester unter dem Einfluſs von HCl isomerisiert wird. Die Vff. haben infolge dieser Widersprüche die Arbeiten von Schiff u. Prosio wiederholt und gefunden, daſs der von letzteren beschriebene, sogen. Isodihydrolutidincarbonsäureester (F. 58—62°) gar kein einheitliches Prod., sondern ein Gemisch von Lutidindicarbonsäureester mit Hexahydrolutidindicarbonsäureester ist. — Im Verlaufe ihrer Ausführungen geben die Vff. sodann eine ausführliche Schilderung der zur Trennung dieses Gemisches angewandten Methoden. — Der *Dihydrolutidincarbonsäureester* wird am besten nach dem Verf. von Schiff u. Prosio aus Acetessigester, Formaldehyd und alkoh. NH_3 gewonnen. F. 183—185°. Schiff u. Prosio sprechen ihm keine basischen Eigenschaften zu, da er in k. verd. HCl unl., in k. konz. S. dagegen nicht unverändert l. sein soll. Die Vff. fanden, daſs er schwach basische Eigenschaften besitzt; er kann durch kurzes Behandeln mit konz. HCl unter Kühlung unverändert in Lsg. gebracht werden; durch sofortigen Wasserzusatz fällt er dann wieder aus. Bleibt die Lsg. nur einige Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erfolgt mit W. keine Fällung mehr; durch Sodalsg. erhält man dann das Schiff'sche Prod. vom F. 58—62° (vermeintlicher Isoester von Schiff). Bei der Darst. in gröſseren Mengen erhielten ihn die Vff. bei 52—60° schm. Durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen mit Palladiummohr auf 170° im CO_2-Strom findet keine H-Abspaltung statt. — Zur Trennung des vorliegenden Gemisches schlugen die Vff. drei Wege ein: 1. Einw. von Pikrinsäure, 2. Einw. von salpetriger S., 3. Behandeln mit niedrig sd. PAe.

1. Einw. von Pikrinsäure auf den Körper vom F. 52—60°. Nach Schiff und Prosio giebt der sogenannte Isoester mit Pikrinsäure weder eine Fällung, noch eine Färbung. Die Vff. erhielten jedoch bei Anwendung von konz. alkoh. Lösungen mit Leichtigkeit ein Pikrat vom F. 119—120°; aus demselben erhielten sie Lutidindicarbonsäureester vom F. 71—73°; der in der Mutterlauge befindliche Hexahydroester konnte auf diesem Wege nicht isoliert werden.

2. Einw. von salpetriger Säure auf den Körper F. 52—60°. Man löst Dihydrolutidindicarbonsäureester in konz. HCl u. fügt W. u. eine Lsg. von $NaNO_2$ hinzu; man erhält einen gelben Nd., Nitrosohexahydrolutidinester, der roh bei 45—51°, nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 54° schmolz. Aus dem sauren Filtrat wird Lutidindicarbonsäureester, F. 73°, erhalten. Es wurde durch einen besonderen Vers. nachgewiesen, daſs

eine Oxydation durch salpetrige S. die B. des Lutidinesters nicht veranlaſst habe. — Ferner wurde nachgewiesen, daſs die Nitrosoverb., welcher SCHIFF u. PROSIO die Formel $(C_{12}H_{18}O_5N_2)_2 \cdot H_2O$ beilegten, kein Krystallwasser enthält. — Die Angaben von SCHIFF und PROSIO, über das Verhalten der Nitrosoverb. gegenüber salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. konnten die Vff. bestätigen. Es bildet sich eine weiſse, bei 90° schm. Base. Nach Ansicht der Vff. ist sie der dem zweiten Bestandteile des obigen Gemisches ausmachende Hexahydrolutidincarbonsäureester. Diese Annahme konnte experimentell bestätigt werden. Einmal wurde aus der Verb., F. 90°, durch salpetrige S. eine Nitrosoverb. vom F. 54° erhalten, die mit dem Nitrosokörper aus dem vermeintlichen Isoester identisch war. Ferner konnte aus dem letzteren durch Petroläther der Körper vom F. 90° gewonnen werden.

3. Trennung des Isoesters (F. 52—60°) durch PAe. Beim Vergleich der Löslichkeiten des Lutidindicarbonsäureesters u. des Körpers vom F. 90° ergab sich, daſs niedrig sd. PAe. zur Trennung eines Gemisches der beiden geeignet sei. Die Löslichkeit des ersteren in PAe. (Kp. 30—60°) ist bei 17° ca. 1 : 18, die des letzteren 1:1200. Durch fraktionierte Lsg. des frisch dargestellten sogen. Isoesters in PAe. konnte die Trennung in seine beiden Bestandteile erfolgen. Der Isoester wurde unter Luftabschluſs so oft mit k. PAe. ausgezogen, bis die Lsg. beim Verdunsten nur noch Spuren eines festen Rückstandes hinterlieſs. Die ersten durch PAe. gewonnenen Anteile liefern durch Umkrystallisieren aus 50%ig. A. Lutidincarbonsäureester, F. 73°. Der im PAe. unl. Teil nimmt bei wiederholtem Umkrystallisieren aus 60%. A. den F. 92—94° an und erweist sich identisch mit der aus der Nitrosoverb. erhaltenen bei 90° schm. Verb. Sie bildet weiſse Würfel, die an der Luft sehr unbeständig sind. Die Analysen lassen infolge der Veränderlichkeit die Hydrierungsstufe nicht scharf erkennen; dagegen konnte aus dem Mengenverhältnis der beiden Bestandteile im Isoester (annähernd quantitativ durch die groſsen Löslichkeitsunterschiede in PAe. bestimmbar) die Hydrierungsstufe des einen Körpers beurteilt werden. Der Hexahydrolutidincarbonsäureester wird bei Wasserbadtemperatur in einen honiggelben Sirup verwandelt, der mit grüner Farbe fluoresziert, in PAe. unlöslich, in HCl u. NaOH dagegen l. ist. Nach quantitativen Verss. hat die Aufnahme von 2 Atom. O, die Abspaltung eines Moleküls H_2O stattgefunden. Durch $KMnO_4$ in verd. Lsg. wird der Ester, sowohl bei Ggw. von Soda, von H_2SO_4, als auch für sich unter Entfärbung oxydiert. Dihydrolutidin- u. Lutidincarbonsäureester werden durch $KMnO_4$ für sich nicht oxydiert, ersterer wohl in Ggw. von Soda oder H_2SO_4. — Platindoppelsalz des Hexahydrolutidindicarbonsäureesters, F. 128° unter Zers. Ll. in W., A., unl. in Ä. SCHIFF u. PROSIO hatten dasselbe nicht erhalten. — Platindoppelsalz des Lutidindicarbonsäureesters, goldgelbe Krystalle, F. 197° (ebenfalls von SCHIFF u. PROSIO nicht erhalten). Die von SCHIFF u. PROSIO beobachteten isomeren Modifikationen des Lutidindicarbonsäureesters konnten die Vff. nicht erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1788—99. 24/5. [5/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HÖNIGSB.

K. Feist, *Über einige Abkömmlinge des α-Pikolins (Nitro- u. Amidostilbazole).* Verss., durch Einw. von Acetaldehyd auf α-Pikolin in Amylacetatlsg. bei 150° mit oder ohne $ZnCl_2$ zu der Verb. $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ (vgl. Arch. der Pharm. **240**. 178; C. **1902**. I. 1232) zu gelangen, waren erfolglos. Auch die Einw. von Benzaldehyd bei 140—170° war resultatlos. Das bei diesen Verss. wiedergewonnene α-Pikolingoldchlorid zeigte einen verschiedenen F. Das reine Goldsalz des α-Pikolingoldchlorids schm. ebenfalls unscharf; bei 165° sintert es zusammen u. schm. in der Hauptsache bei 183°, ohne jedoch bei 225° ganz geschm. zu sein. Erfolgt dagegen die Einw. des Benzaldehyds auf α-Pikolin in Amylacetatlsg. bei Ggw. von $ZnCl_2$ bei 200° (10 Stdn., Rohr), so entsteht das von BAURATH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 818; C. **88**. 549) dargestellte *Stilbazol*, $C_5H_4N \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Goldsalz, Nadeln oder

Blättchen, F. 183°; Platinsalz, $(C_{12}H_{11}N\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, hellgelbe Nädelchen, F. 201°. Läßt man Bromal in der von EINHORN (vgl FEIST, l. c.) für Chloral angegebenen Weise auf α-Pikolin einwirken, so entsteht kein Pyridyltribromoxypropan. Butylchloral reagiert unter gleichen Bedingungen auch nicht mit α-Pikolin.

p-Nitrostilbazol, $C_5H_4N\cdot CH:CH\cdot C_6H_4NO_2$, entsteht durch sechsstündiges Erhitzen von molekularen Mengen p-Nitrobenzaldehyd u. α-Pikolin auf 225° mit oder ohne $ZnCl_2$ (8 g + 5 g, Rohr; Ausbeute 50%). Das in A. gel. Reaktionsprod. wird eingedampft, bis es nicht mehr nach Pikolin riecht, in salzsaurem W. gel. und aus der Lsg. das Nitrostilbazol mittels $HgCl_2$ als wl. $HgCl_2$-Salz ausgefällt. Durch Zerlegen des letzteren mit H_2S erhält man das salzsaure Salz der Base in feinen, rötlichen Krystallen vom F. 140—180°. Das aus dem HCl-Salz mit Soda isolierte freie Nitrostilbazol färbt sich an der Luft dunkel, F. 125—126° (aus verd. A. kryst.). Salze $C_{13}H_{10}N_2O_2\cdot HCl\cdot AuCl_3$, graugelbes Krystallpulver, F. 205° (Zers.), swl. in W. — $(C_{13}H_{10}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$, graues Krystallpulver, F. 206—207° (Zers.), swl. in W. — $(C_{13}H_{10}N_2O_2\cdot HCl)_2\cdot HgCl_2 + H_2O$, rotgelbe Nadeln, F. 195°. — *p-Nitrodibromstilbazol*, $C_{13}H_{10}N_2O_2Br_2$, durch Bromieren des Stilbazols in Chlf.-Lsg. entstanden, hellgelbe Krystalle aus A., F. 173°. — *p-Amidostilbazol*, $C_{13}H_{12}N_2$, entsteht quantitativ durch Reduktion der Nitroverb. mit Zinkstaub u. HCl. Salzsaures Salz, $C_{13}H_{12}N_2\cdot 2HCl$, farblose Krystalle, schmelzen noch nicht bei 260°, verlieren bei 100° HCl. — Analog den vorstehenden p-Verbb. werden auch die m- u. o-Verbb. dargestellt.

m-Nitrostilbazol (Ausbeute 60—70%), gelbe Blättchen, F. 127°. HCl-Salz, gelbe Nadeln, F. 230°. Goldsalz, hellgelbes, swl. Krystallpulver, F. 187°. Platinsalz, F. 240° (Zers.), swl. — *m-Nitrodibromstilbazol*, Prismen aus verd. A., F. 153°. — *m-Amidostilbazol*, Sirup, an der Luft rötlich werdend; HCl-Salz, $C_{13}H_{12}N_2\cdot 2HCl + 2H_2O$, farblose Krystalle, F. 240°. — *m-Amidodibromstilbazol*, $C_{13}H_{12}N_2Br_2$, weiße Nadeln, sintern bei 86° zusammen und schnellen bei 96° in die Höhe. HCl-Salz, $C_{13}H_{12}N_2Br_2\cdot HCl$, Täfelchen.

o-Nitrostilbazol (Ausbeute ca. 70%), gelbliche Nadeln, F. 95—96°. HCl-Salz, weiße Nadeln, sll. in W., F. 206—212° (Zers.). — Goldsalz, graugelbes Krystallpulver, swl. — Platinsalz, F. 150° teilweise, bei 200° Zers. — *o-Nitrodibromstilbazol*, farblose, prismatische Nadeln, F. 167—168°. — *o-Amidostilbazol*. HCl-Salz, $C_{13}H_{12}N_2\cdot 2HCl$, farblose Nadeln aus salzsaurem W., ll. in W., F. 250—254°. (Arch. der Pharm. **240**. 244—57. 31/5. [15/2.].) V. SODEN.

Felix von Grabski, *Über Kondensationen von Chinaldin mit Cuminol und p-Tolylaldehyd, ein Beitrag zur Kenntnis des Chinaldyl-α-stilbazols.* Beim 10-stündigen Erhitzen von 10 g Chinaldin, $C_{10}H_9N$, mit Cuminol, $C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot CHO$, auf 180—190° resultierte das *p-Isopropylchinaldyl-α-stilbazol*, $C_9H_6N\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot C_3H_7$, als schmutzig-gelbe M., die über das Chlorhydrat gereinigt wurde. Verfilzte Nadeln aus A.; F. 102°; unl. in W., ll. in Ä., CS_2. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{19}N\cdot HCl$. Gelbe Nädelchen aus viel verd. Salzsäure; sintert bei 68°, schm. bei 186°. — Pt-Salz. Gelb, krystallinisch; F. 229—230°; unl. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Gelbe, glänzende Nadeln; F. 207—208°; l. in h. A., unl. in W., Salzsäure. — Pikrat. Dunkelgelbe Tafeln; F. 212°; l. in h. Bzl., A. — *p-Isopropylchinaldyl-α-stilbazoldibromid*, $C_9H_6N\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot C_3H_7$, in CS_2 dargestellt; glänzende Blättchen aus A., F. 151°. — Durch allmähliches Eintragen von 30 g Na in eine Lsg. von 10 g des Stilbazols in 350 g A. gewinnt man das *p-Isopropylchinaldyl-α-stilbazolin*, $C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C_3H_7$, als dicken, geruchlosen Sirup, der mit Wasserdampf nicht flüchtig ist. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{25}N\cdot HCl$. Federförmig verwachsene Nadeln aus salzsäurehaltigem A.; F. 192°. — *p-Methylchinaldyl-α-stilbazol*, $C_9H_6N\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, bildet sich durch sechsstündiges Erhitzen von 10 g Chinaldin mit 8 g p-Tolylaldehyd auf 150—160°; hellgelbe, sich allmählich dunkler färbende Nadeln aus A.; ll. in Ä., CS_2; wl. in k. A.;

unl. in W. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{18}N \cdot HCl$. Hellgelbe Nadeln aus verd. Salzsäure, die bei 115° sintern u. bei 218° schm. — Das mittels Na + A. zu bereitende *p-Methylchinaldyl-α-stilbazolin*, $C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, ist ein dickfl., gelbliches Öl, Kp_{35}. 249—250°; ll. in A., Ä.; unl. in W. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{21}N \cdot HCl$. Gelbliche Nadeln; sintert bei 220°, schm. bei 229°. — Das Benzylidenchinaldin, $C_9H_6N \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$, liefert bei der Reduktion mit Na + A. das *Chinaldyl-α-stilbazolin*, $C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, als dickfl., gelbliches Öl; Kp_{30}. 229—230°. — Chlorhydrat. Nadeln; schm. nach vorhergegangener Bräunung bei 210—211°; unl. in W.; wl. in k. A. — *N*-Benzoylderivat, $C_6H_5CO \cdot C_9H_9N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln; F. 107°; l. in Ä., Lg.; wl. in k. A.; unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1956—58. 7/6. [15/5.]. Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

A. Soldaini, *Über die Produkte der Zerlegung des d-Lupanins von Lupinus albus.* (Arch. der Pharm. **240**. 260—72. — C. **1902**. I. 669.) v. SODEN.

Richard Willstätter, *Über die Umwandlung von Tropidin in Tropin.* Die vorliegende Abhandlung bildet eine Erwiderung auf die Mitteilung von LADENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1159; C. **1902**. I. 1015) über die „Bildung von Tropin aus Tropidin und die Synthese des Atropins". Vf. hebt hervor, dafs die neuerdings von LADENBURG angegebenen Bedingungen zu dieser Überführung durchaus verschieden von seinen früheren Angaben sind (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1780. 2225), Bedingungen, welche den vom Vf. früher angegebenen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3163; C. **1901**. II. 1080) sehr ähnlich sind. Der Unterschied gegenüber der früheren Vorschrift LADENBURG's besteht darin, dafs das bei 35° aus Tropidin und HBr gebildete Bromtropan mit verd. S. 24 Stunden auf 160° erhitzt wird; davon war in LADENBURG's früherer Abhandlung nichts erwähnt. Vf. behält sich vor, auf einige Angaben LADENBURG's in besagter Abhandlung an anderer Stelle noch zurückzukommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1870. 24/5. [29/4.] München. Lab. der Kgl. Akad. der Wissenschaften.) HÖNIGSBERGER.

Richard Willstätter u. Ernst Fourneau, *Über Lupinin.* Das Lupinin, ein Alkaloïd aus dem Samen von Lupinus luteus, ist bereits mehrfach analytisch unters. worden. (Vgl.: Berichte des landwirtschaftl. Inst. d. Univ. Halle a/S. 1880. I. **53**; Landwirtschaftl. Versuchsstation **27**. 15; Arch. d. Pharm. **235**. 262. 342; C. **97**. II. 360. 554.) BAUMERT leitete für dasselbe die Formel $C_{21}H_{40}O_2N_2$ ab, die von BEREND u. GERHARD bestätigt wurde, u. hielt es für ein Diaminoglykol. Die Vff. gedenken, an anderer Stelle den Nachweis zu führen, dafs das krystallisierte Lupinin die viel einfachere Zus. $C_{10}H_{19}ON$ besitzt; jedenfalls stehe die relativ leichte Flüchtigkeit (257° unter gewöhnlichem Druck) des Alkaloïds u. seiner Abbauprodd. mit der einfacheren Formel in besserem Einklange. BAUMERT fand ferner, dafs das Alkaloid den N in tertiärer Bindung u. den O in Form von OH enthält. Die Vff. fanden die Alkoholnatur bestätigt bei der Darst. eines Phenylcyanatadditionsprod., einer Benzoylverb., sowie bei der durch H_2O-Abspaltung erfolgenden B. eines Anhydrolupinins ($C_{10}H_{17}N$). Mit Chromsäure in schwefelsaurer Lsg. entsteht glatt eine sehr beständige Monocarbonsäure $(C_9H_{16}N)CO_2H$ (*Lupininsäure*), welche mit SS. gut charakterisierte Salze liefert; gegen $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. ist das Alkaloid dagegen beständig u. infolgedessen als gesättigte Verb. aufzufassen, welche ein bicyklisches System enthält. Über die Natur desselben hat die erschöpfende Methylierung Aufschlufs gegeben. In der ersten Phase, nämlich bei der Destillation von Lupininmethylammoniumhydroxyd, entsteht Methyllupinin, $C_{10}H_{18}ONCH_3$, in der zweiten Phase, bei der Destillation des Methyllupininmethylammoniumhydroxyds, entsteht ein weiteres tertiäres Alkamin, Dimethyllupinin, $C_{10}H_{17}ON(CH_3)_2$; durch Zuführung einer dritten Methylgruppe u. Destillation des Dimethyllupininmethyl-

ammoniumhydroxyds wird Trimethylamin abgespalten u. ein N-freies, ungesättigtes Prod. alhoh. Natur gebildet. Der Abbau vollzieht sich im Sinne folgender Gleichungen:

I. $C_{10}H_{19}ON(CH_3)OH = H_2O + C_{10}H_{18}ON \cdot CH_3$

II. $C_{10}H_{18}ON(CH_3)_2OH = H_2O + C_{10}H_{17}ON(CH_3)_2$

III. $C_{10}H_{17}ON(CH_3)_3OH = H_2O + N(CH_3)_3 + C_{10}H_{15}(OH)$ (?)

Nach diesen Befunden mufs nach Ansicht der Vff. das N-Atom des Alkaloïds mit seinen drei Valenzen an der Ringb. beteiligt sein. Ähnliche Resultate sind von Freund und Rosenstein (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1187; **28**. 1065) bei der erschöpfenden Methylierung des Cinchonins, von v. Miller und Rhode bei der Unters. desselben Alkaloids erhalten worden, weshalb die Vff. einstweilen annehmen, dafs das Lupinin ein der zweiten Hälfte des Cinchonins, bez. Chinins analoges Ringsystem enthält.

Experimenteller Teil: *Lupinin*, $C_{10}H_{19}ON$. Das von der Firma E. Merck in Darmstadt hergestellte, sirupöse Ausgangsmaterial, welches ein Gemenge des krystallisierenden Lupinins u. des flüssigen O-freien Lupinidins darstellt, wurde mit PAe. behandelt, wodurch das kryst. Lupinin erhalten wurde. Die Elementaranalyse, sowie die Molekulargewichtsbestimmung ergaben Werte, welche gut auf die obige Formel stimmen. Lupinin ist beständig gegen $KMnO_4$, reduziert Fehling'sche Lsg. nicht; durch Kochen mit Na-Amylat wird es nicht verändert. Phenylcyanatverb., $(C_{10}H_{18}N)O \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, Prismen u. Nadeln aus absol. A. F. 94—95°, wl. in k. A. — Die über das Verhalten von Lupinin gegenüber wasserentziehenden Mitteln von Baumert bereits vorliegenden Angaben konnten die Vff. nicht bestätigen. Durch Einw. von Eg. u. reiner H_2SO_4 bei 170° auf Lupinin erhielten sie glatt *Anhydrolupinin*, $C_{10}H_{17}N$, farbloses Öl von narkotischem Geruch; Kp_{726}. 216,5—217,5°; ziemlich leicht oxydierbar; wl. in k. W.; mischbar mit organischen Solvenzien; mit Pikrinsäure war kein Additionsprod. zu erhalten; dieselbe scheint oxydierend auf die wss. Lsg. zu wirken; $KMnO_4$ wird sofort reduziert. — Chloroplatinat, $C_{20}H_{36}N_2Cl_6Pt$, rotbraune Krystalle, zersetzt sich bei 216°. — Chloraurat, $C_{10}H_{18}NCl_4Au$, goldgelbe Prismen aus 60%ig. A. F. 140—141°. — Jodmethylat, $C_{11}H_{20}NJ$, durch Addition von Jodmethyl an Anhydrolupinin bei gewöhnlicher Temperatur. Krystalle aus Ä.A. F. 180°.

Lupininsäure, $C_9H_{16}N \cdot CO_2H$, erhält man durch Oxydation von Lupinin in schwefelsaurer Lsg. mit Chromsäure ebenfalls in Schwefelsäure bei 50° u. nachherigem Kochen. Die schliefslich auf ziemlich kompliziertem Wege in reinem Zustande gewonnene Lupininsäure stellt lange Nadeln dar, die 3 Moleküle Krystallw. enthalten, welche sie bei 105° leicht verliert. Vierseitige Prismen aus wss. Aceton. F. 255° bei raschem Erhitzen, ohne Zers. Ll. in W., A. u. Chlf., swl. in trockenem Aceton, unl. in Lg.; ist gegen $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. beständig; beim Erwärmen mit Silberoxyd findet keine Reduktion statt. Mit Basen bildet sie keine Salze, wohl aber mit SS. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{17}O_2N \cdot HCl$, kurzprismatische Krystalle aus abs. A., F. 275° unter Zers. Ll. in W. — Chloroplatinat, $C_{20}H_{36}O_4N_2Cl_6Pt$, rote Prismen aus feuchtem Aceton oder vier- bis sechsseitige, orangegelbe Prismen aus W.-Aceton-Ä. mit 3 Molekülen W. Zers. bei 235°. — Golddoppelsalz, $C_{10}H_{18}O_2NCl_4Au$, goldgelbe Nadeln vom F. 188°. — *Lupininsäuremethylester*, $C_9H_{16}N \cdot CO_2CH_3$, entsteht durch Sättigen der methylalkoh. Lsg. der S. mit HCl. — Farbloses Öl von alkal. Rk. Kp_{15}. 131°. Wl. in W., giebt mit $AuCl_3$ eine ölige Fällung. — Platindoppelsalz, $C_{22}H_{40}O_4N_2Cl_6Pt$, hellorangefarbige Nadeln vom F. 210—212° unter Zers.

Jodmethylat des Lupininsäuremethylesters, $C_{11}H_{19}O_2N \cdot CH_3J$, erhält man durch Vereinigung der Komponenten in methylalkoh. Lsg. unter Erwärmung. Weifse Täfelchen. F. 225—226° unter Zers. Ll. in W., A. u. Chlf., swl. in Aceton; ist sehr beständig gegen alkal. Einflüsse, im Gegensatz zu anderen bicyklischen Aminoestern, wie z. B. Ecgoninester etc., weshalb die Vff. die Möglichkeit, dafs in der Lupininsäure eine β-Aminosäure vorliege, für unwahrscheinlich halten.

Methyllupinin, $C_{10}H_{18}ON \cdot CH_3$-Lupininjodmethylat entsteht in theoretischer Ausbeute durch Einw. von Jodmethyl auf eine methylalkoh. Lsg. von Lupinin in der Kälte. Schüttelt man es mit frischgefälltem Ag_2O, filtriert vom Ag-Nd. ab und destilliert das Filtrat nach Entfernen des W. im Vakuum bei 15 mm, so erhält man neben einem krystallinischen Rückstand ein bei 146—147° übergehendes Öl. Die mit Chlf. isolierte u. nochmals fraktionierte Base stellt Methyllupinin dar. Dickes Öl von fischartigem Geruch. Kp_{15}. 145—146°. Wl. in k. W., noch weniger in h.; ist mit Wasserdämpfen flüchtig; reduziert Permanganat in schwefelsaurer Lsg. sofort; die Salze mit SS. sind nur als Sirupe erhalten worden; dies läßt im Verein mit anderen Beobachtungen die Vermutung aufkommen, daß das Methyllupinin keine einheitliche Verb. ist. — Der oben erwähnte krystallinische Destillationsrückstand soll noch eingehend unters. werden. — *Methyllupininjodmethylat*, $C_{10}H_{18}ON(CH_3)_2J$, wird erhalten durch Einw. von Jodmethyl auf Methyllupinin in alkoh.-äth. Lsg. unter Kühlung. Das Rohprod., das sich als nicht einheitlich erwies, wird durch Behandlung mit abs. A. in drei Fraktionen zerlegt: a) in reines Jodmethylat, F. 224—225°; b) krystallinisches Jodmethylat, F. 202—222°; c) sirupöses Jodmethylat. Die drei Fraktionen wurden getrennt auf Dimethyllupinin verarbeitet.

Dimethyllupinin, $C_{10}H_{17}ON(CH_3)_2$, Fraktion a liefert nach der Behandlung mit Ag_2O u. Destillation im Vakuum neben erheblichen Mengen von zurückgebildetem Methyllupinin das bei Kp_{18-19}. 169—172° übergehende Alkamin. Weniger rein war das aus Fraktion c herrührende Reaktionsprod. Fraktion b liefert ein bei 167—173° übergehendes Öl, welches zur weiteren Verarbeitung diente. — Das Dimethyllupinin zeigt dem Methyllupinin ähnliche Eigenschaften, so daſs die Vff. dieselben Zweifel bezüglich der Einheitlichkeit auch hier hegen. —

Spaltung des Dimethyllupininmethylammoniumhydroxyds. Die Verss. wurden mit dem aus Fraktion b des Methyllupininjodmethylats (vgl. oben) herrührenden Alkamin ausgeführt. Die Addition von Jodmethyl lieferte einen kryst. Anteil, der sich als Jodmethylat des Methyllupinins (F. 225°) erwies, u. eine sirupöse Hauptmenge. Das aus demselben gewonnene Ammoniumhydroxyd zerfällt bei der Destillation neben geringen Mengen von Dimethyllupinin in Trimethylamin u. einen stickstofffreien, ungesättigten Körper, ohne scharfen F. 230—270°, der noch näher untersucht werden muſs. Er ist gegen Permanganat u. Beckmann'sche Chromsäuremischung unbeständig, mit Wasserdampf flüchtig, etc. — Das gebildete Trimethylamin wurde durch sein Chloroplatinat u. Aurochlorat charakterisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1910—26. 24/5. [12/5.] München. Lab. der Kgl. Akademie der Wissenschaften.) Hönigsberger.

Physiologische Chemie.

Gabriel Bertrand, *Über die Bläuung gewisser Pilze der Gattung Boletus.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 454—59. 20/5. — C. **1902**. I. 326. 435.) Henle.

A. Tschirch u. Homi Shirasawa, *Über die Bildung des Camphers im Campherbaum.* Zur Unters. wurde frisches Material (speziell Holz und Blätter des Baumes) aus dem Botanischen Garten zu Bern und trockenes aus Java und Japan benutzt. Der Campher ist das Umwandlungsprod. eines äth. Öles, welches in Ölzellen gebildet wird, die sich in allen Teilen des Baumes befinden. Dieselben entstehen schon frühzeitig und entwickeln sich in derselben Weise wie die der übrigen Lauraceen. Anfangs ist das Öl in den Zellen gelb, später farblos und leicht flüchtig. Im letzteren Stadium scheidet es leicht Campher ab. Von den Ölzellen aus verbreitet sich der Campher durch den ganzen Holzkörper. Die Zahl der Ölzellen hängt von klima-

tischen und Standortsverhältnissen ab. (Arch. der Pharm. **240**. 257—59. 31/5. [16/3.] Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

A. Tschirch und **M. Koch**, *Über die siebenbürgische Resina Pini (von Picea vulgaris).* Die Unters. dieses Harzes wurde in derselben Weise vorgenommen, wie früher bei anderen Harzen (vgl. Tschirch und Brüning, Arch. der Pharm. **238**. 616; C. **1900**. II. 1270. — Ferner Arch. der Pharm. **240**. 202; C. **1902**. I. 1223). Das Rohharz löste sich in Ä. unter Hinterlassung von 20% pflanzlicher Bestandteile und bildete nach Verdunsten des Ä. eine braunrote M., l. in A., Bzl., Chlf., Essigäther, H_2S, Eg. Säurezahl 115—123, h. Verseifungszahl 129, Jodzahl 54,36. Bei der trockenen Dest. (100 bis über 250°) treten Ameisen-, Essig- u. Bernsteinsäure auf. Zusammensetzung des mit Äther gereinigten Harzes. 1. Freie Harzsäuren: *Picipimarinsäure* (mit Ammoncarbonatlsg. ausgeschüttelt, Ausbeute 3%), $C_{12}H_{20}O_2$, amorphes Pulver, F. 130—135°, l. in Ä., A., Bzl., unl. in W., wl. in PAe. Säurezahl ca. 288, Jodzahl 64. — *Piceapimarsäure* (mit Sodalsg. ausgeschüttelt, Ausbeute 2%), $C_{20}H_{30}O_2$, drusenförmige Krystalle, F. 145°, inaktiv, l. in den üblichen Lösungsmitteln. Säurezahl 187, Jodzahl 35½. Kaliumsalz, Nadeln; Ag-Salz, wl. in A., Ä., unl. in W.; Bleisalz, Nädelchen, unl. in W., A., Ä.; Calciumsalz, unl. in W., wl. in A., ll. in Ä. — *α-* und *β-Picipimarolsäure* (mit Sodalsg. ausgeschüttelt, Ausbeute 47%), $C_{18}H_{28}O_2$. Beide Säuren sind inaktiv, amorph und lassen sich durch

Phytosterinreaktionen der Harzsäuren und des Resens	Liebermann's Rk.	Salkowski-Hesse's Rk.	Mach's Rk.	Tschugäff's Reaktion	Hirschsohn's Rk.
Picipimarinsäure	Tief violett, blau, graublau, blaugrün.	H_2SO_4 rotbraun. Chlf. farblos. Tropfenfärbung keine.	Rückstand graugrün.	Fl. rot mit eosinartiger Fluoreszenz.	Blau, rotbraun.
Piceapimarsäure	Kirschrot, violett, blau, braunrot, olivgrün.	H_2SO_4 braungelb fluoreszierend; Chlf. farblos; Tropfenbildung farblos.	Rückstand violett, olivgrün.	Fl. rosa, eosinartig fluoreszierend.	Blau, violett.
α-Picipimarolsäure	Kirschrot, violett, blau, gelbbraun.	H_2SO_4 bräunlichgelb fluoreszierend; Chlf. farblos; Tropfenfärbung farblos.	Rückstand rötlich-olivgrün.	do.	Grün, blau, rötlich.
β-Picipimarolsäure	do.	H_2SO_4 braunrot fluoreszierend; Chlf. farblos; Tropfenfärbung farblos.	Rückstand rötlich, blaugrün.	Fl. rot, eosinartig fluoreszierend.	do.
Piceoresen	Rötlich, rotbraun, braun.	H_2SO_4 goldgelb fluoreszierend; Chlf. gelblich; Tropfenfärbung undeutlich.	Rückstand rötlich, olivgrün, grau.	Fl. farblos ohne Fluoreszenz.	Kirschrot.

ihre Bleisalze trennen (Bleisalz der α-Säure in A. unl.). α-Säure, F. 95—96°, β-Säure, F. 93—94°. Säurezahl 200—207, Jodzahl 46.

2. *Picoresen* (Ausbeute 15°/₀), $C_{19}H_{30}O$, weifses, gegen Kali indifferentes Pulver, F. 90—95°, l. in Ä., A., Bzl. etc., wl. in PAe. Phytosterinrkk. s. oben. 3. *Ätherisches Öl* (Ausbeute 30°/₀), Kp. 175—180°, D. 0,870, gelblich, dünnflüssig. 4. Spuren von Bitterstoff und Farbstoff.

Nach dieser Unters. zeigen die Säuren und das Resen aus dem Harz von Picea vulgaris aus Siebenbürgen, die Pimarsäure ausgenommen, eine andere Zus. wie die aus dem Juraterpentin von Picea vulg. (vgl. TSCHIRCH und BRÜNING, l. c.). (Arch. der Pharm. **240**. 272—87. 31/5. [7/3.] Bern. Pharm. Univ.-Inst.) V. SODEN.

A. Tschirch u. **J. Cremer**, *Über Elemi*. Die Elemisorten lassen sich in zwei Gruppen einteilen: in solche, welche beim Anrühren mit A. u. Mkr. krystallinische Bestandteile erkennen lassen, und solche, welche unter den gleichen Verhältnissen amorph erscheinen. Alle Elemiharze stammen von Burseraceen, bezw. Rutaceen ab; das Manilaelemi ist ein Canariumelemi, das brasilianische ein Protiumelemi, das Yucatanelemi ein Amyriselemi, das frühere ostafrikanische ein Boswelliaelemi, das jetzt im Handel befindliche ostafrikanische vielleicht auch ein Canariumelemi. Vff. haben von den drei Haupttypen der eigentlichen Elemiharze je einen Vertreter näher studiert, ein Canarium-, ein Amyris-, ein Protiumelemi.

Manilaelemi, weich, von fast weifser Farbe und terpentinartiger Konsistenz, l. in Ä., Chlf., CS_2, Bzl., w. A., teilweise l. in k. A., PAe., CCl_4 und 80°/₀ig. Chlorhydratlsg. Behufs Reinigung wurde es aus Ä. umgelöst. Säurezahl 20—22, Verseifungszahl 29½—33½. Die Unters. wurde in der bei Harzen üblichen Weise vorgenommen (vgl. vorst. Ref.). An 1°/₀ig. Ammoncarbonat- und Sodalsg. gab die äth. Harzlsg. nichts ab. Beim Schütteln mit 1°/₀ig. Kalilauge wurden zwei SS. isoliert, α- und β-Manelemisäure (13—16°/₀). *α-Manelemisäure*, $C_{37}H_{56}O_4$, aus dem rohen Säuregemisch durch Umkrystallisieren aus h. A. gewonnen, Krystalle, F. 215°, unl. in W., ll. in Ä., w. A., Essigäther, Aceton, $[\alpha]_D$ = —14° 50′. Säurezahl 102—106. Verseifungszahl 190—204. *Acetylderivat*, $C_{37}H_{55}O_4(CH_3CO)$, weifse Blättchen, F. 205°, *Benzoylderivat*, $C_{37}H_{55}O_4(C_6H_5CO)$, Nadeln, F. 210°. Mit HNO_3 entsteht ein gelbes *Oxydationsprodukt*, $C_{35}H_{54}O_{20}$, und Pikrinsäure. α-Maneleminsaures Kalium zersetzt sich mit W., Ag-Salz bildet weifsen Nd., l. in Ä. u. h. A. Die Verseifungszahl der α-Säure (welche keine Methoxylgruppe besitzt) ist eine scheinbare, indem die Säure beim Kochen mit alkoh. KOH unverändert bleibt, u. wahrscheinlich ein Dikaliumsalz entsteht. — *β-Manelemisäure*, $C_{44}H_{60}O_4$, aus der Mutterlauge der α-Säure mit salzsaurem W. ausgefällt, amorph, inaktiv, F. 75—76°, ll. in w. A., Ä., Essigäther, Chlf., Bzl., l. in k. A., PAe., Säurezahl 90—95, Verseifungszahl 112—118. — Beim tagelangen Digerieren des säurefreien Elemiharzes mit k. A. blieb das schon von VESTERBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3190; C. **91**. I. 87) nachgewiesene *Manamyrin* als weifse M. zurück (20—25°/₀ Ausbeute), seidenglänzende Nadeln aus Ä. + A., F. 170—171°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., h. A., wl. in k. A., PAe. Wird von schm. KOH nicht angegriffen und kann durch sein Benzoat hindurch in α- u. *β-Amyrin* zerlegt werden (Auskochen mit 80°/₀ig. A., worin β-Amyrinbenzoat swl.). Die Eigenschaften der beiden rechtsdrehenden Amyrine, $C_{30}H_{50}O$, waren im allgemeinen dieselben, welche VESTERBERG (l. c.) angiebt. Aufser diesen Stoffen enthält das Manilaelemi noch *Bryoidin*, $C_{21}H_{42}O_3$ (ca. 1°/₀, schon von BAUP und FLÜCKIGER nachgewiesen, extrahierbar mit 22°/₀ig. w. A., F. 135,5°, inaktiv, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl.), einen *Bitterstoff* (ca. 1—2°/₀), *ätherisches Öl* (ca. 20—25°/₀, Kp. hauptsächlich 170—175°, D. 0,955; die höheren Fraktionen schieden nach monatelangem Stehen weifse Nadeln vom F. 170° ab), ein Resen, das *Maneleresen*, $C_{15}H_{30}O$ (30—35°/₀, weifses, amorphes Pulver, F. 63—65°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., PAe.). — Die α- u. β-Manelemisäure,

sowie die Amyrine und das Bryoidin geben Cholesterinrkk. — Ein anderes **hartes** Manilaelemiharz (F. 130—131°) enthielt dieselben Substanzen in ähnlicher prozentiger Zus., jedoch weniger äth. Öl (ca. 8°/₀). — Die Stammpflanze des Manilaelemi ist Canarium commune L.

Yucatanelemi (Stammpflanze nach HENKEL Amyris elemifera Royle). Enthält keine Harzsäuren, sondern das in α- u. β-Amyrin (s. oben) zerlegbare *Yucamyrin* (10—15°/₀), welches dem Harz mit einer Mischung von 3 Tln. PAe. und 2 Tln. A. entzogen wurde, Nadeln aus Ätheralkohol, F. 179°, ferner *Yucaleresen*, $C_{38}H_{44}O$ (60 bis 70°/₀), F. 75—77°, *ätherisches Öl* (8—10°/₀), D. 0,945, und etwas Bitterstoff.

Afrikanisches Elemi (Kamerunelemi). Kommt erst neuerdings in den Handel, Stammpflanze möglicherweise Canar. Schweinfurthii Engl. Bestandteile: *Afelemisäure* (8—10°/₀, mit 1°/₀ig. Kalilauge ausgeschüttelt), $C_{44}H_{90}O_4$, weifs, amorph, F. 97—98°, l. in A., Ä., PAe., Chlf., Bzl., Säurezahl 81—90, Verseifungszahl 100 bis 104. *Afamyrin*, (20—25°/₀), $C_{30}H_{50}O$, Nadeln, F. 170°. *Ätherisches Öl* (15 bis 20°/₀), D. 0,953, Kp. in der Hauptsache 160—175°). *Afeleresen* (40—45°/₀), $C_{30}H_{50}O_2$, F. 70—73°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln. (Forts. folgt.) (Arch. der Pharm. **240**. 293—320. 30/5. [7/3.] Bern. Pharm. Univ.-Inst.) V. SODEN.

Carl Otto Weber, *Über die Natur des Kautschuks*. II. (Vorläufige Mitteilung.) Der Vf. hat beobachtet, dafs sich bei der Einw. von Salpetrigsäuregas auf die benzolische Lsg. von *Parakautschuk* unter völligem Ausschlufs von Feuchtigkeit fast reines Polyprennitrosit, $(C_{10}H_{16}O_3N_2)_n$, bildet. Dasselbe ist verschieden von dem von HARRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2991; C. **1901**. II. 1007) erhaltenen Produkt. Durch Behandlung von Kautschuk in Bzl.-Lsg. mit Stickstoffdioxyd (durch Erhitzen von Bleinitrat bereitet) erhielt der Vf. eine gelbliche, amorphe Substanz, deren Elementaranalyse zu der Formel $(C_{10}H_{16}O_4N_2)_n$ führte; die Verb. ist in Aceton, Eg., Essigsäureanhydrid, Essigester, Ameisensäureester, Epichlorhydrin, Nitrobenzol und Anilin ll., in A. swl., unl. in Methylalkohol, Ä., Chlf., Bzl., CS_2. Aus *Balata* und aus *Guttapercha* wurden ähnliche Verbb. erhalten. Ob die Verbb. Nitrosate, Nitrosonitrite oder Dinitroverbb. sind, ist noch nicht entschieden worden. In Alkalien sind die Körper l., durch SS. werden sie gefällt. Durch Lösen in methylalkoh. Natriummethylat und Fällen mit A. wurde ein **Na-Salz**, $Na\cdot C_{10}H_{15}O_4N_2$, durch Fällen des in W. gelösten Na-Salzes mit $AgNO_3$ ein **Ag-Salz**, $Ag\cdot C_{10}H_{15}O_4N_2$, als brauner Niederschlag erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1947—51. 7/6. [5/5.] Crumpsall-Manchester.) PRAGER.

Alexander Artari, *Bildung des Chlorophylls durch grüne Algen*. Vf. studierte die Frage der B. des Chlorophylls bei einigen Algen und ihre Abhängigkeit von verschiedenen in die Entwickelungsmedien eingeführten Stoffen. Vf. verwandte als N-Quelle Pepton, Asparagin, Leucin, weinsaures, schwefelsaures und salpetersaures Ammon u. Kalisalpeter, als C-Quelle Erythrit, Mannit, Dulcit, Milchzucker, Traubenzucker, Lävulose, Rohrzucker, Maltose und Inulin. Aus den Versuchen ergab sich deutliche Abhängigkeit der Chlorophyllbildung von dem Nährsubstrate, die sich auch in der gröfseren und geringeren Farbenintensität äufserte. Nach den bisherigen Unterss. verhalten sich die verschiedenen Algen in dieser Beziehung nicht gleich. Das Verschwinden des Chlorophylls am Licht bei reicher organischer Ernährung und im Dunkeln bei schlechter Ernährung weist darauf hin, dafs die Nährbedingungen hierbei eine hervorragende Rolle spielen. Verss. über den Einflufs der Temperatur, die Vf. mit Algen begonnen hat, scheinen Abweichungen von den bei höheren Pflanzen beobachteten Erscheinungen zu ergeben. Die von PALLADIN an höheren Pflanzen über die Bedeutung verschiedener Verbb. für das Ergrünen etiolierter Pflanzen gemachten Beobachtungen treffen für die Algen in wesentlichen Punkten

nicht zu. So hemmt Asparagin die B. des Chlorophylls bei Algen nicht, sondern begünstigt sie vielmehr. Dasselbe ergab sich für Inulin und Mannit.

Der Einfluſs verschiedener Bedingungen auf die B. des Chlorophylls ist demnach nicht so allgemein, wie angenommen wurde, und für verschiedene Pflanzen verschieden. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **20**. 201—7. 6/6. [17/4.] Moskau. Botan. Lab. d. Technischen Hochschule.) MACH.

E. Charabot und **A. Hébert**, *Mechanismus der chemischen Veränderungen bei der Pflanze unter dem Einfluſs von Natriumnitrat.* Die Vff. haben den Einfluſs von $NaNO_3$ auf die Pfefferminze in derselben Weise untersucht, wie es früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 181; C. **1902**. I. 483) für NaCl beschrieben wurde. Auch hier zeigte sich, daſs von einem bestimmten Grad der Entw. an der Wassergehalt bei den mit $NaNO_3$ behandelten Pflanzen stärker abnimmt als bei normal kultivierten Pflanzen, wogegen die Zunahme an organischer Substanz bei ersteren gröſser ist als bei letzteren. Wie NaCl, so begünstigt auch $NaNO_3$ die Esterifizierung: das äth. Öl der dem Einfluſs von $NaNO_3$ unterworfenen Pflanzen ist konstant reicher an Estern, dagegen ärmer an Menthol und Menthon, als das Öl der in normaler Weise kultivierten Pflanzen. Bemerkenswert ist, daſs Natriumnitrat beschleunigend auf die Vegetation einwirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1228—30. 26/5.*) HENLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Über die Hydrogenasen des Blutes und die katalytischen Eigenschaften des Fibrins.* Vf. weist nach, daſs die durch frisches Fibrin bewirkte Zers. von H_2O_2 auf die Ggw. von Hydrogenasen zurückzuführen ist, welche im Blut in reichlicher Menge vorkommen und von dem Fibrin hartnäckig zurückgehalten werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 459—60. 20/5. Malzéville. Lab. de recherches scient. et industrielles de M. GEORGES JACQUEMIN.) HENLE.

Maurice Doyon u. **Albert Morel**, *Existiert Lipase im normalen Blute?* Vff. haben früher nachgewiesen, daſs das Serum keine Lipase enthält; das gleiche gilt, wie neuere Verss. erwiesen, für das n. Blut. So z. B. brachte Hundeblut, das frei von Mikroben war, keine Veränderung der Rk. auf Lackmus in einem Gemenge von Öl u. Soda hervor; dagegen fand Verminderung der Alkalität der Mischung statt, als diese mit einem nicht sterilen Blute versetzt war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1254—55. 26/5.) PROSKAUER.

E. Gérard, *Biochemische Einwirkung von Nierenextrakt auf einige organische Verbindungen.* Vf. konnte früher (C. r. **132**. 135; C. **1901**. I. 469) nachweisen, daſs unter dem Einflusse von wss. Nierenextrakt durch Deshydratation Kreatin in Kreatinin übergeführt wird. Vf. hat von neuem Unterss. mit Nierenextrakt (Pferdeniere) angestellt; aus der Niere waren vorher die zellulären Elemente, wie Blut, entfernt worden. Glykogen wurde davon in Glucose, Guajakol in Brenzcatechin, Oxalursäure in Oxalsäure u. Laktose in Glucose u. Galaktose umgewandelt. Wird wss. Nierenextrakt gekocht, so führt er hydrolytische Wirkungen nicht herbei. Man hat es offenbar mit diastatischen Einww. zu thun. Fällt man aus dem Extrakt die Enzyme mittels A. aus, so besitzt der Nd. die gleichen Eigenschaften, wie das ursprüngliche wss. Extrakt. Stärke u. Inulin wurden nicht invertiert; die Hydratationskraft des Nierenextraktes ist im ganzen eine schwache. Die Ergebnisse stimmen mit den von GONNERMANN (Ann. Soc. belge des Microsc. **22**) erhaltenen überein, der mittels des Breies von Hammelnieren, die aber nicht von den Blutbestandteilen befreit worden waren, die hydrolytische Spaltung des Formamids, Benzamids, Salicylamids, Form- u. Benzanilids beobachtete. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1248—50. 26/5.) PROSKAUER.

L. Marchlewski, *Vergleich von Phylloporphyrin und Mesoporphyrin.* Bekannt-

lich gleichen sich die Absorptionsspektra des Hämatoporphyrins und des Phylloporphyrins außerordentlich, der Hauptunterschied zwischen denselben besteht darin, daß alle Streifen des Hämatoporphyrins etwas nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben sind. Da das Hämatoporphyrin von dem Phylloporphyrin chemisch durch zwei Hydroxylgruppen unterschieden ist, so war zu erwarten, daß das Spektrum des Mesoporphyrins, welcher Körper eine OH-Gruppe weniger enthält als das Hämatoporphyrin, dem des Phylloporphyrins noch ähnlicher sein würde als das Spektrum des Hämatoporphyrins; in der That zeigt ein Vergleich der Spektra des Phylloporphyrins u. des Mesoporphyrins, daß dieselben, ebenso wie die ihrer Derivate, nahezu identisch sind. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1902**. 223—26. April. [14/4.*].)
HENLE.

L. Marchlewski, *Über Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Isatin auf Extrakte von Isatis tinctoria zu erhalten sind.* Ein aus frischen Blättern von Isatis tinctoria bereiteter Extrakt liefert mit einer wss. Lsg. von Isatin alsbald einen roten Nd. von Indirubin. Extrakte aus getrockneten Blättern verhalten sich anders. Kocht man einen solchen mit Isatinlsg., so bildet sich nach einiger Zeit ein dunkler Nd., welcher sich durch Waschen mit W. und verd. NaOH, Lösen in Phenol u. Wiederausfällen mit Ä. reinigen läßt, man erhält so ein schwarzbraunes Pulver, das, wie die N-Bestimmungen zweier unabhängig voneinander dargestellten Proben zeigen, eine bestimmte chemische Verb. darstellt, die *Isatocyanin* genannt werden soll. Dieselbe ist ll. in Eg., und zwar mit blauer Farbe, wl. in A. und Ä., unl. in Alkalien; in konz. H_2SO_4 löst sie sich mit gelber Farbe, die beim Stehen in Blau übergeht. Vom Indirubin ist sie ausser durch die angeführten Farbrkk. auch durch ihr Absorptionsspektrum unterschieden. Über die chemische Natur des Isatocyanins läßt sich noch nichts angeben. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1902**. 227—30. April. [14/4.*].)
HENLE.

L. Bier u. **L. Marchlewski**, *Absorption ultravioletter Strahlen durch Bilirubin, Biliverdin, Urobilin und Proteïnchrom.* Die Farbstoffe des Blutes u. ihre Derivate erzeugen bekanntlich ebenso wie Chlorophyll und seine Derivate im ultravioletten Teil des Spektrums charakteristische Absorptionsstreifen. In der Erwartung, ähnliche Erscheinungen bei Bilirubin, Biliverdin, Urobilin und Proteïnchrom beobachten zu können, haben die Vff. das Verhalten dieser Körper in verschiedenen Lösungsmitteln u. bei verschiedenen Konzentrationen gegenüber den ultravioletten Strahlen studiert, ohne aber für irgend einen der genannten Körper charakteristische Streifen auffinden zu können. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1902**. 230—32. April. [14/4.*].)
HENLE.

L. Moerman, *Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung der Kuhmilch.* Zur Entscheidung der Frage, ob die Milch von Kühen, welche einen langen Weg zurückgelegt oder eine größere Arbeit geleistet hatten, eine anormale Zus. zeigen könne, hat Vf. eine Reihe von Milchanalysen ausgeführt, u. zwar je zur Hälfte, nachdem die Tiere einen Tag gearbeitet, u. nachdem sie mindestens 24 Stunden wieder geruht hatten. Sichere Resultate wurden jedoch nicht erhalten. Bestätigt wurde bei dieser Unters. die Nichtübereinstimmung des Buttergehaltes mit dem durch den App. von CHEVALIER ermittelten Rahmgehalt. Im allgemeinen setzt die Arbeit die Milchproduktion herab u. erhöht die Menge der festen Bestandteile. Trotz der guten Mittelwerte (12 Doppelanalysen) zeigten die Maximal- u. Minimalwerte für D., Extrakt, Asche u. Butter doch beträchtliche Abweichungen voneinander, ein Beweis dafür, wie schwer es ist, Grenzzahlen für n. Milch aufzustellen. (Bull. de l'Association Belge des chimistes **16**. 147—51. März. [20/11.1901.*] Lab. v. Vilvorde.) DÜSTERBEHN.

G. Treupel u. **A. Edinger**, *Untersuchungen über Rhodanverbindungen.* Dosen von 0,3—0,5 g Rhodannatrium, die vom Menschen sehr gut vertragen werden, stumpfen

bei fortgesetzter Darreichung (in Lsg. und mit Milch) die Acidität des Harnes beträchtlich ab. Damit geht eine Verminderung der Harnsäure- und Phosphorsäureausscheidung im Harne einher. Ob der Abnahme der P_2O_5 im Harne eine Vermehrung derselben im Kote entspricht, müssen weitere Unterss. lehren; ebenso wird auch noch festzustellen sein, ob vielleicht für die verminderte Harnsäure- eine vermehrte Xanthinkörperausscheidung statt hat. — Nach HAUSMANN tritt mit dem Absinken der Acidität im Harne während der Rhodannatriumdarreichung vor allem eine sehr deutliche Verminderung der sauren Phosphate im Harn auf. (Münch. med. Wchschr. **49**. 563—66. Freiburg i/B.) PROSKAUER.

E. **Rost**, *Über die Wirkungen der Borsäure und des Borax auf den tierischen und menschlichen Körper, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung zum Konservieren von Nahrungsmitteln.* Die Ergebnisse seiner Verss. faßt Vf. in folgenden Sätzen zusammen: 1. Der Borsäure u. dem Borax kommt ein spezifischer Einfluß auf die Verdauungsenzyme nicht zu; ihre Wirkung ist lediglich bedingt durch den geringen Säuregrad der Borsäure oder die Alkaleszenz des Borax. Auf die Labgerinnung äußern die in der Praxis der Milch zugesetzten Mengen von Borax aber bereits so stark hemmende Wirkung, daß mit 1 g Borax auf 1 l versetzte Milch erst nach mehreren Stunden Labgerinnung zeigt. — 2. Örtliche Wirkungen, bestehend in Rötung, Entzündung u. Verätzung des Magens u. Anfangsteils des Darms, entfalten die Borpräparate nur in sehr großen Mengen u. starken Konzentrationen u. besonders bei solchen Versuchstieren, welche sich nicht durch Erbrechen gegen eine reizende Menge im Magen zu schützen vermögen. Auch auf anderen Schleimhäuten, Flimmerepithel, serösen Häuten, erweisen sie sich nur in großen Dosen als örtlich reizend. Desgleichen sprechen die Erfahrungen mit Einspritzungen von Borsäurelsg. unter die Haut beim Menschen und solche größeren Umfanges bei verschiedenen Tieren und LIEBREICH's Bespülungen der Magen- und Darmwand mit Borsäurelsg. gegen eine praktisch ins Gewicht fallende örtliche Reizwirkung. — 3. Doch erzeugen sie in nicht zu kleinen Mengen Diarrhöen. Eine Herabsetzung der Ausnutzbarkeit der Eiweißnahrung im Darm ist den Borpräparaten eigentümlich, und zwar in kleinen Mengen (0,5 g), schon auftretend. Sie ist durch Ausnutzungs- u. Stoffwechselverss. am Tier u. am Menschen erwiesen u. überdies, als innerhalb der ersten Stunden nach der Boraufnahme bestehend, durch indirekte Verss. (Beobachtung der Ausscheidungskurve des N im Harn u. der Temperaturkurve nach einer borhaltigen Nahrung) sichergestellt worden. Außer Erzeugung einer Diarrhöe ist die Möglichkeit einer zur Zellabstoßung u. vermehrten Schleimabsonderung führenden Reizung des Darms als Ursache für die Resorptionsverzögerung u. -verschlechterung zuzugeben. — 4. Der Eiweißstoffwechsel wird durch die Borpräparate weder beim Hund, noch beim Menschen erhöht; große Gaben steigern allerdings beim Hunde den Eiweißumsatz, aber nur, wenn sie, entsprechend den Neutralsalzen (Kochsalz, Salpeter) u. den alk. reagierenden Alkalisalzen, infolge Salzwirkung den Körper entwässern. Sie setzen in großer Gabe im Gegenteil häufig den Eiweißverbrauch beim Hunde ein wenig herab, wenn gleichzeitig genügend W. gereicht wird, um einen Wasserverlust nicht auftreten zu lassen. Diese auf den Umsatz des Eiweißes gerichtete Wirkung der Borpräparate kommt im Vers. am Menschen schon bei Tagesgaben von 3 g zur Beobachtung. — 5. Nach dem übereinstimmenden Ausfall länger dauernder Stoffwechselverss. an 2 Hunden u. 5 erwachsenen, gesunden Personen (7 Verss. mit 3 g Borsäure oder Borax) bringen die Borpräparate das Körpergewicht zu einem Abfall, der bisweilen zum jähen Absturz u. bedrohlich werden kann. Dieser Gewichtsverlust wird durch die der Borsäure eigentümliche Diurese nicht ausreichend erklärt. Das Verhalten der Versuchspersonen während u. nach der Borsäureaufnahme ließ als Ursache dieser Abmagerung mit größter Wahrscheinlichkeit eine gesteigerte Inanspruchnahme des Fettes erkennen,

eine Annahme, welche durch Verss. in dem Respirationsapparat als erwiesen gelten kann. Diese entfettende u. harntreibende Wirkung würde, besonders von dem Gesichtspunkt aus, dafs die Borsäure nicht nur den Eiweifszerfall unberührt läfst, sondern ihn sogar schont, klinisch bei Entfettungskurven zu versuchen sein. Eine besondere Aufmerksamkeit würde dabei den Nieren wegen der Möglichkeit der Ausscheidung von Eiweifs mit dem Harn zugewendet werden müssen. — 6. Die vollständige Ausscheidung der Borsäure aus dem Körper geht langsam vor sich; sie kann sich über Tage u. bei Nierenkranken über Wochen hinziehen, wodurch die Möglichkeit einer Anhäufung u. etwalgen kumulativen Wirkung gegeben ist. — 7. Für das Vorhandensein ausgesprochener pharmakologischer Wirkungen von Gaben, die etwa den bei Epileptikern verordneten entsprechen dürften, auf das Zentralnervensystem haben sich Anhaltspunkte im Tiervers. nicht auffinden lassen, ebenso wie der behauptete Einflufs der Borpräparate auf die weiblichen Unterleibsorgane schon durch Binswanger widerlegt worden ist. — 8. Das Bestehen einer sogen. Nephritis borica ist bis jetzt nicht erwiesen, eine Einw. auf den Wärmehaushalt u. auf das in der Ader fliefsende Blut hat sich nicht auffinden lassen. — 9. Die Todesursache ist bei der Borvergiftung eine aufsteigende zentrale Lähmung, zu der Wärmeverlust infolge schwerster Diarrhöe unterstützend treten kann. — 10. Die Borsäure u. der Borax unterscheiden sich nur da voneinander, wo sie ihre verschiedene Rk. auf Schleimhäute entfalten können. Die örtlichen Wirkungen treten dann bei Borax deutlicher als bei Borsäure in die Erscheinung. Die Aufsaugungsfähigkeit ist aber in den einzelnen Gebieten des Körpers (Schleimhaut des Magens und Dünndarms, Mastdarms und der Blase im erkrankten Zustand, seröse Höhlenwundflächen, Hautdrüsen) die gleiche, ebensowenig unterscheiden sie sich in ihren Allgemeinwirkungen u. bezüglich ihrer Ausscheidung durch die Nieren, durch die Haut (Hautausschläge) etc. voneinander. Die Borsäure u. der Borax gehören demnach — sofern sie Mengen von einigen Bruchteilen eines g übersteigen — zu den keineswegs wirkungs- u. gefahrlosen Stoffen.

Für die Beurteilung derselben in ihrem Wert u. ihrer Zulässigkeit als Mittel zur Haltbarmachung von Nahrungsmitteln fällt der Umstand, dafs der Fettverlust u. die Wasserentziehung nach den vorliegenden Verss. unvermerkt für die Versuchspersonen vor sich geht, besonders erschwerend ins Gewicht. Rechnet man dazu die Veränderung der Milch durch Boraxzusatz, welcher sie für die Labgerinnung fast unzugängig macht, u. berücksichtigt, dafs das Publikum sich nicht durch Gebrauch seiner Sinne (Geschmack oder Geruch) von dem Vorhandensein von Borpräparaten in Lebensmitteln überzeugen u. somit schützen kann, so ist vom Standpunkt der Pharmakologie u. öffentlichen Gesundheispflege die Verwendung von Borpräparaten zur Nahrungsmittelkonservierung zu untersagen. (Arbb. Kais. Ges.-A. 19. 1—70.)

Proskauer.

Rubner, *Über die Wirkung der Borsäure auf den Stoffwechsel des Menschen.* In der vorstehenden Arbeit von Rost war über eigenartige Gewichtsschwankungen berichtet worden zwischen den Zeiten der n. Ernährung u. der Ernährung unter Borsäurezusatz. Dieselben lassen sich ohne Feststellung des gesamten Stoffwechsels, namentlich ohne spezielle Unters. der respiratorischen Ausgaben nicht erklären. Vf. berichtet über diese von ihm ausgeführten Unterss. Die Beobachtungen ergaben wichtige latente Veränderungen in den Ernährungsvorgängen nach Borsäuregenufs. Dafs Borax anders wirken sollte, ist nicht anzunehmen. Nicht allein die Verdauungsorgane, auch der ganze Stoffumsatz kann unter der Zufuhr dieser von manchen für völlig indifferent gehaltenen Substanz leiden. Eine derartige Veränderung des Stoffwechsels eines Menschen, welche zu einem Mehrverbrauch an Energie von 22% führt u. den Umsatz der N-freien Stoffe um fast 30% erhöhen kann, ist eine sehr wichtige Erscheinung u. fällt unzweifelhaft unter den Begriff

einer gesundheitlichen Schädigung, da der Fettbestand des Organismus von großser Bedeutung für die Erhaltung des Lebens sein kann, u. seine Reduktion gegebenenfalls zu einem rascheren Zusammenbruch auch des eiweifshaltigen Materials führen mufs.

In der eigenartigen Wirkung der Borsäure auf den Stoffumsatz, wie ihn Vf. feststellte, liegt wieder ein Fingerzeig, welche wichtigen Vorgänge u. Änderungen im Körper vor sich gehen können, ohne dafs die empirische Beobachtung über dieselben irgend etwas auszusagen vermag. (Arbb. Kais. Ges.-A. **19**. 70—88.) PROSKAUER.

R. O. Neumann, *Über den Einflufs des Borax auf den Stoffwechsel des Menschen.* Durch Selbstverss. konnte Vf. feststellen, dafs Borax einen vermehrten Stickstoffumsatz nicht veranlafste, desgl. die Ausnützung des Eiweifses und Fettes in der Nahrung nicht herabsetzte. Die Diurese nahm unter Boraxgenufs nur in geringem Mafse zu. Das Körpergewicht sank aber während der Boraxperiode erheblich. Die vollständige Ausscheidung des Borax aus dem Körper erforderte mindestens 18 Tage. (Arbb. Kais. Ges.-A. **19**. 89—96.) PROSKAUER.

A. Heffter, *Über den Einflufs der Borsäure auf die Ausnutzung der Nahrung.* Da im Jahre 1898 aufser den Tierverss. CHITTENDEN's (Am. J. of Physiol **1**. 1) nur die an einer Person erhobenen Ergebnisse FORSTER's über die Verwendbarkeit der Borsäure zur Konservierung von Nahrungsmitteln (Z. Hyg. **2**. 75; C. **84**. 675) vorlagen, aus denen allgemeine Schlüsse auf die Borwirkung beim Menschen zunächst nicht gezogen werden durften, so hat Vf. damals die FORSTER'schen Verss. mit direkter Anlehnung an seine Versuchsanordnung wiederholt. Obwohl neuerdings bestätigende Verss. am Menschen von RUBNER und ROST (s. vorstehende Referate) veröffentlicht sind, erschien dem Vf. die Veröffentlichung seiner älteren Verss. nicht überflüssig zu sein, umsomehr, als KONRAD MANN, wie K. B. LEHMANN in seinem Lehrbuche über die Methoden der praktischen Hygiene angiebt, die von FORSTER beobachtete Borsäurewirkung nicht hat feststellen können.

Die an sich selbst ausgeführten Verss. ergaben bei einem Zusatz von 1 oder 2 g Borsäure zur Tagesnahrung eine Vermehrung des Trockenkotes und des darin enthaltenen N. Somit stimmen dieselben mit denjenigen FORSTER's völlig überein. Die Mehrausscheidung des Kotes wurde nicht blofs verursacht durch ein Anwachsen des in den angewandten Lösungsmitteln (Ä., A., saurem Ätherweingeist) unl. Rückstandes, der aus Eiweifs- und Schleimstoffen neben Mineralbestandteilen zusammengesetzt ist, sondern auch durch die in Ä. und A. l. Stoffe, wie Fett, Fettsäuren und Cholesterin.

Was die von FORSTER zuerst festgestellte und vom Vf. bestätigte Vermehrung der N-haltigen Bestandteile des Kotes anlangt, so erscheint es durch die von ROST mitgeteilten Stundenverss. mindestens sehr wahrscheinlich, dafs es sich um eine herabgesetzte Resorption der Eiweifsstoffe infolge der durch die Borsäure verursachten Schädigung der Darmschleimhaut handelt. Gerade Diarrhöen sind eine sehr oft beobachtete Wirkung der Borsäure, und es ist zweifelhaft, ob das in FORSTER's Verss. beobachtete Sinken der Ätherschwefelsäuren wirklich auf eine Borsäurewirkung zurückgeführt werden darf, da die Borsäure nur eine verhältnismäfsig geringe antiseptische Kraft hat. Vf. sieht eine Subst., die, wie aus FORSTER's und seinen Verss. hervorgeht, die Ausnutzung der Nährstoffe im Darm des Menschen schon bei Anwendung geringer Dosen beeinträchtigt, nicht als ein unbedenkliches Konservierungsmittel an. (Arbb. Kais. Ges.-A. **19**. 97—109.) PROSKAUER.

Eduard Polenske, *Über den Borsäuregehalt von frischen und geräucherten Schweineschinken nach längerer Aufbewahrung in Boraxpulver oder pulverisierter*

Borsäure. Ein 600 g schwerer, frischer (würfelförmiger) Schweineschinken verlor nach drei Wochen langer Einbettung in Boraxpulver 98 g an Gewicht und hatte im Fettpolster 0,076 %, im Mittelstück 2,73 und im Durchschnitt des übrigen Muskelfleisches 4,05 % Borax aufgenommen. Nach früheren Unterss. des Vf.'s enthielten frische amerikanische Schweineschinken, zu deren Verpackung Borax gedient hatte, neben NaCl, in der äufseren Schicht 2 %, und im Inneren 0,7 % Borsäure. HARLAND (Rep. of the Depart. com. app. to inquire into the use of Preserv. and Colouring matters etc. 1901. 203 London) fand in der äufseren Schicht eines kanadischen frischen Schinkens reichlichere Mengen Borsäure, als in der Mitte. — Vf. konnte durch direkte Verss. mit geräucherten (5,5 kg schweren) Schinken feststellen, dafs schon verhältnismäfsig beträchtliche Mengen von Borax und Borsäure, bei Verpackung der Ware in diesen Präparaten, in das Innere der Schinken eindringen können, wenn diese auch nur vier Wochen unter dem Einflusse der Verpackung aufbewahrt waren. Der Nachweis, ob borsäurehaltige, in Borax oder Borsäure verpackte, geräucherte Schinken vor der Räucherung zum Zwecke der Konservierung mit diesen Stoffen behandelt worden sind, oder ob der gefundene Borsäuregehalt auf das Verpackungsmaterial zurückzuführen ist, wird nicht sicher zu erbringen sein. (Arbb. Kais. Ges.-A. **19**. 167—68.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Über eine erhebliche Fehlerquelle bei der Untersuchung der Diastasen*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 460—64. 20/5. Malzéville. Lab. de recherches scientifiques et industrielles de M. GEORGES JACQUEMIN. — C. **1902**. I. 769.) HENLE.

Ed. v. Freudenreich, *Milchsäurefermente und Käsereifung*. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **8**. 674—81. 705—11. 735—38. — C. **1902**. I. 1280.) PROSK.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Die Jacquemase, eine neue, aus dem japanischen Koji extrahierte und durch „Eurotium Orizae" abgesonderte reduzierende Diastase*. Im japanischen Koji ist eine Diastase enthalten, welche sich in ihrem Verhalten gegenüber Guajakosonid, H_2O_2, Indigkarmin u. gegenüber einem Gemisch von Ferrocyankalium und $FeCl_3$ dem Philothion anschliefst, aber von diesem unterschieden ist dadurch, dafs sie nicht im stande ist, mit freiem Schwefel H_2S zu entwickeln. Vf. schlägt vor, die bisher als Hydrogenasen bezeichneten Diastasen „Reduktasen" zu nennen, die Bezeichnung „Hydrogenasen" aber zu reservieren für diejenigen Diastasen, die mit S zu reagieren vermögen. Für die neue, aus dem japanischen Koji extrahierte Diastase schlägt Vf. den Namen „*Jacquemase*" vor. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 557—60. 5/6. Malzéville. Lab. von JACQUEMIN.) HENLE.

Berthold Heinze, *Über die Beziehungen der sogenannten Alinitbakterien [Bac. Ellenbachensis α-Caron] zu dem Bac. megatherium de Bary, bezw. zu den Heubacillen [Bac. subtilis Cohn]*. (Schlufs von C. **1902**. I. 1281.) Die Alinitbakterien bildeten bei 37,5° C. kein Nitrit; jedoch traten bei 23° C. intensive Reduktionserscheinungen und Umwandlung von Nitrat zu Nitrit nachträglich ein.

Es folgt eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten Resultate. Der Vf. hält die Alinitbakterien weder für identisch mit dem Bac. megatherium de Bary, noch für nahestehend diesem Mikroorganismus. Ebensowenig sind sie mit dem Bac. subtilis zu identifizieren, stehen aber den Heubacillen fast ihrem ganzen kulturellen Verhalten nach ziemlich nahe. Man kann die Alinitbakterien wohl zur Gruppe der Heubacillen

rechnen; mit dem Bac. mycoides KOCH oder Bac. terrigenus FRANK dürften sie wohl kaum identisch sein. Nach all' den bisherigen Unterss. über die ev. N-Assimilation durch die Alinitbakterien und deren Beteiligung am Kreislaufe des N sind jedoch diese Mikroben möglicherweise auch nur befähigt, die von anderen Mikroorganismen im Boden bereits vorgebildeten N-haltigen Substanzen weiterhin in solche Stoffe umzuwandeln, die von den Halmfrüchten direkt aufgenommen werden können. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. S. 663—69. 17/5. Hyg. Inst. Halle.) PROSKAUER.

Th. Remy, *Bodenbakteriologische Studien. A. Die Ausnutzung des Düngerstickstoffs und das bakterielle Verhalten des Bodens.* Die vorliegenden Studien bezwecken, die Abhängigkeit der Stickstoffdüngerwirkung von der Thätigkeit der an der Stickstoffumformung beteiligten Bodenbakterien darzulegen. Zu diesem Zwecke wurden vier Bodenarten aus verschiedenen Gegenden der Mark Brandenburg benutzt, deren chem. und mechan. Beschaffenheit festgestellt worden war. Aufserdem wurde das Verhalten der Bodenproben gegen Peptonlsg. geprüft, um die Fäulniskraft derselben zahlenmäfsig festzulegen, ferner gegen $NaNO_2$ u. $(NH_4)_2SO_4$ von wechselnder Konzentration zur Bestimmung des Salpeterbildungsvermögens, und schliefslich wurde die salpeterzerstörende Wirkung des Bodens in GILTAY'scher Lsg. ermittelt. Gleichzeitig damit wurde die Ausnutzung und Wirkung verschiedener N-Formen durch die Böden in Gefäfsverss. untersucht.

Was die Fäulnisverss. anlangt, so ist bemerkenswert, dafs die Böden sich gegen die gewählte Peptonlsg. (10 g SCHERING'sches Pepton in 1. Leitungsw.) konstant verhielten. Wiewohl zwischen der ersten und letzten Probeentnahme ein Zeitraum von vier Monaten lag, während welcher die Böden unter ganz gleichen Bedingungen der Pflanzenerzeugung dienten, ist eine nennenswerte Zu- oder Abnahme des Fäulnisvermögens oder eine Veränderung der gegenseitigen Stellung der Böden nicht wahrzunehmen gewewesen. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. S. 657—62. 17/5. Inst. f. Versuchswes. u. Bakt. Landw. Hochsch. Berlin u. erdbakt. Vers.-Anst. der Landw.-Kammer der Prov. Brandenburg.) PROSKAUER.

Th. Remy, *Bodenbakteriologische Studien.* (Forts. v. vorst. Ref.) Die Stellung der Versuchsböden in bezug auf Nitrat- und Nitritbildungsvermögen war genau die gleiche; jedoch zeigten sich dieselben hinsichtlich der Geschwindigkeit, mit der das NH_3 [Lsgg. von $(NH_4)_2SO_4$ nach OMELIANSKI] restlos in N_2O_5 übergeführt wurde, verschieden. Das N_2O_5-Bildungsvermögen nahm während der Versuchsdauer bedeutend zu. Betreffs des Salpeterzerstörungsvermögens verhielten sich zwei Probeböden gleich, einer war von geringerer Wirkung.

Nachdem Vf. das Ergebnis von Vegetationsverss. mit den Probeböden geschildert, untersuchte er die Abhängigkeit der N-Düngerausnutzung von dem bakteriellen Verhalten des Bodens und kam dabei zu dem vorläufigen Ergebnis, dafs die Gröfse der der faulenden, N_2O_5-bildenden und N_2O_5-zerstörenden Kraft des Bodens auf das Wirkungsverhältnis der verschiedenen N-Dünger einen deutlich wahrnehmbaren Einflufs ausübt. — Des weiteren wurde festzustellen versucht, ob die Bakterienzahl als Kennzeichen des Fruchtbarkeitszustandes eines Bodens gelten kann. (Schlufs folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. S. 699—704. 728—35. 26/5. u. 6/6. Berlin. Inst. f. Versuchswes. u. Bakt. an der Landw. Hochsch. u. erdbakt. Vers.-Anst. der Landw.-Kammer der Prov. Brandenburg.) PROSKAUER.

Gerlach und **Vogel**, *Stickstoffsammelnde Bakterien.* Bei der gemeinschaftlichen Arbeit über Bodenbakterien ist es VOGEL gelungen, gleichfalls Bakterien aus verschiedenen Böden zu isolieren, die eine N-Ernährung nicht bedürfen und wahrscheinlich zur Gruppe der von BEIJERINCK beschriebenen Azotobakter-Arten gehören. Sie

entwickeln sich vollkommen normal in traubenzuckerhaltigen, N-freien Nährböden und führen denselben deutlich nachweisbare Mengen von N zu, der in Form von Eiweifs-N in den Kulturen vorhanden ist. Die N-Assimilation ist gröfser bei Ggw. von Traubenzucker, als bei Zugabe von Calciumpropionat und findet um so lebhafter statt, je flacher die Nährlsg. ausgebreitet ist, oder je stärker sie durchlüftet wird. Die „N-sammelnden" Bakterien wurden in sämtlichen zehn bisher unters. Bodenarten gefunden; sie sind daher sehr weit verbreitet und höchstwahrscheinlich in allen Böden vorhanden. Zu ihrer Gewinnung werden 20 g Erde in geräumigen Doppelschalen mit 100 ccm einer Nährlsg. von 2 g Traubenzucker, 0,5 g KH_2PO_4, 0,5 g NaCl, 0,5 g $CaCO_3$ und etwas Ferrosulfat übergossen; nach 2—3 Tagen (bei 28°) wird von der Oberfläche der Fl. auf 0,2°/₀ Traubenzucker, 0,2°/₀ KH_2PO_4 enthaltenden, 2°/₀igen Agar übergeimpft. Die Azotobakterarten charakterisieren sich auf den Agarplatten durch ihr Aussehen und die bald eintretende Dunkelfärbung ihrer Kolonien. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **8.** 669—74. 17/5. Posen.) PROSKAUER.

W. Beijerinck, *Vergleichende Untersuchungen über die Anhäufung von Ureumbakterien. Zersetzung des Harns durch Urease und durch Catabolismus.* (Archives néerland. sc. exact. et nat. II. **7.** 28—63. — C. **1901.** I. 587.) PROSKAUER.

G. Galeotti und E. Zardo, *Über einen aus dem „Murex bradatus" isolierten pathogenen Mikroorganismus. Ein Beitrag zur Kenntnis der Nahrungsinfektionen.* Vff. konnten aus Meerschnecken der gleichen Herkunft wie solche, welche Erkrankungen veranlafst hatten, jedesmal pathogene Bakterien isolieren. Die Mikroorganismen gehören zu den „toxischen Bakterien", d. h. sie wirken durch Toxinbildung pathogen. Dementsprechend gelang es auch, dasselbe Krankheitsbild und die gleichen anatomischen Veränderungen bei den Tieren sowohl durch die sterilen Filtrate, als durch den lebenden Bacillus hervorzurufen. Der Bacillus scheint ein gewöhnlicher Gast der Meerschnecken, die in einigen Küstengegenden um Isola leben, und im allgemeinen nicht pathogen zu sein, sondern unter gewissen Bedingungen erst pathogene Eigenschaften anzunehmen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **31.** 593—614. 26/5. Pathol. Inst. Univ. Florenz.) PROSKAUER.

Charrin und Guillemonat, *Veränderungen von Einwirkung und Natur der Sekretionen eines pathogenen Mikroben (flüchtige Produkte, Hämolysine, Mucin, antagonistische Prinzipien des Pyocyaneus).* Die Farbstoffe des Bac. pyocyaneus sind wenig giftig; sie rufen keine Immunitätserscheinungen hervor, ein Resultat, welches mit der Ansicht EHRLICH's übereinstimmt, dafs die Vaccins nicht zur Gruppe der krystallisierbaren Körper gehören. Die bacillären Gifte, welche den Tod unmittelbar hervorrufen, sind verschiedener Art. Zu den in gröfster Menge vom Pyocyaneus erzeugten toxischen Prodd. gehören die flüchtigen. Vff. stellen Hypothesen auf über die Bedeutung und die Einw. der Pyocyaneusprodd. auf die Leukocyten und phagozitären Vorgänge. Ihre Verss. lassen verschiedene Schlufsfolgerungen zu: 1. rufen, im Gegensatz zu verschiedenen mikrobischen Prodd., welche nicht unmittelbar den Tod der Tiere herbeiführen, die Sekretionen des Pyocyaneus den schnellen Tod ohne Inkubation hervor; 2. ist diese Toxizität nicht den Pigmenten zuzuschreiben, welche weniger schädlich erscheinen als gewisse andere Farbstoffe des Organismus, wie Bilirubin; 3. ist die Giftigkeit besonders von dem Alter der Kultur abhängig, und besonders von dem Moment ab stark, wo jene flüchtige Verbb. bildet, d. h. also accessorische Substanzen, welche nicht die wahren Gifte vorstellen; 4. sind die flüchtigen Stoffwechselprodukte durch ihren Einflufs auf den Gefäfsinhalt, bei ihrer intensiven Wirkung im stande, die Widerstandsfähigkeit des Organismus herabzusetzen; 5. die Gifte, welche von einem bestimmten Mikroben herrühren, sind mannigfacher Art und lösen deshalb im Organismus verschiedene Wirkungen aus; so z. B.

disponiert ein Bacillus unter gewissen Bedingungen über mehrere hämolytische Körper; 6. können, wenn Fll. cellulären Ursprungs, besonders Urin, verschiedene toxische Stoffe enthalten, diese antagonistisch auf andere darin vorhandene einwirken; die Kulturen können so bakterielle Ausscheidungsprodukte besitzen, die, mit eigenen Attributen ausgestattet, in verschiedenem Maſse sich gegenseitig zu neutralisieren vermögen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1240—43. 26/5.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Engels, *Das Schumburg'sche Verfahren der Trinkwasserreinigung mittels Brom.* Vf. hat nach ähnlichen Gesichtspunkten, wie seiner Zeit SCHÜDER (Z. Hyg. **37**. 306; C. **1901**. II. 318), das SCHUMBURG'sche Verf. (Dtsch. med. Wchschr. **23**. 145; Z. Hyg. **33**. 52; C. **97**. I. 713; **1900**. I. 563) geprüft und ist zu dem Resultat gekommen, daſs dasselbe in WW. verschiedener Art die Bakterienzahl erheblich zu vermindern vermag; aber auch relativ bakterienarme WW. wurden durch das Verf. nicht keimfrei. Es macht den Eindruck, als ob verschiedene Wasserbakterien durch Brom überhaupt nicht abzutöten seien. Sehr groſsen Widerstand leisteten die Schimmelpilze. Übereinstimmend mit den SCHÜDER'schen Resultaten waren auch diejenigen mit pathogenen Bakterien. Nach Vf. ist nämlich Brom in der von SCHUMBURG angegebenen Konzentration nicht im stande, Choleravibrionen aus unfiltrierten Kulturen unschädlich zu machen; auch hier war dagegen eine Verminderung der Keimzahl offenbar. Was die zur Vernichtung der Cholerakeime nötige Konzentration betrifft, so scheint dieselbe bei etwa dem 16-fachen der von SCHUMBURG angegebenen Menge zu liegen, vorausgesetzt, daſs eine längere Einw. als 5 Min. gewählt wird. Ob derartige Konzentrationen in praxi möglich sind, erscheint fraglich.

Eine Wirkung des Broms in der von SCHUMBURG angegebenen u. 3-fach höheren Konzentration auf unfiltrierte Typhuskulturen lieſs sich auch bei der auf 15 Min. verlängerten Einwirkungsdauer nicht nachweisen. — Verss. mit filtrierten Aufschwemmungen von Cholera- und Typhuskulturen fielen gleich ungünstig aus. Die Filtration war durch gewöhnliche doppelte Papierfilter vorgenommen worden. Eine Nachahmung natürlicher Verhältnisse scheint dem Vf. bei Verwendung filtrierter Kulturen nicht vorzuliegen.

Die günstigen Erfolge SCHUMBURG's und PFUHL's (Z. Hyg. **33**. 52; C. **1900**. I. 563) sind nicht beweisend, da beide zum Nachweise nach der Bromierung lebend gebliebener Keime zu geringe Mengen des Versuchswassers untersucht hatten. Vf.. schlieſst sich in der Beurteilung dieses Punktes den SCHÜDER'schen Ausführungen an. — Die Thatsache, daſs in einem Kolben, dessen Inhalt höchstwahrscheinlich zu einer tödlichen Infektion mit Typhusbacillen beim Menschen Veranlassung gegeben hat, Typhuskeime sich nicht haben nachweisen lassen, macht es möglich, daſs eine Infektion mit pathogenen Keimen durch Zufuhr mit Brom behandelten W.'s selbst dann eintreten könnte, wenn wir mit unseren Methoden diese Mikroben nicht mehr nachweisen können. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **31**. 651—70. 26/5. [20/3.] Hyg. Inst. Marburg.) PROSKAUER.

Daniel D. Jackson, *Die Fällung von Eisen, Mangan und Aluminium durch Einwirkung von Bakterien.* Wiederholt schon hat die Fällung von Eisen aus Leitungswasser zu groſsen Unzuträglichkeiten geführt. Als Veranlasser dieser Fällung ist gewöhnlich ein Bakterium „*Crenothrix Kühniana*" erkannt worden. Auſser diesem gehören der Gattung Crenothrix noch zwei Spezies an, und zwar *Chrenotrix ochracea* (Leptothrix ochracea) und *Crenothrix manganifera.* Vf. hat eine groſse Anzahl verschiedener Wässer auf das Vorkommen von Crenothrixarten hin untersucht. Die

Charakteristika der drei Crenothrixarten werden beschrieben und die Zus. der Fällungen sowie der Wässer, in denen Crenothrixarten vorkommen, analytisch festgestellt.

Jede der drei Spezies ist durch die Fähigkeit, ein spezielles Oxyd auszufällen, charakterisiert, und zwar wird durch Crenothrix Kühniana Eisen, durch C. ochracea Aluminium und etwas Eisen und durch C. manganifera Mangan gefällt. Das ausgefällte Oxyd beträgt ca. ein Drittel des Trockengewichtes des Bakteriums. — Crenothrix Kühniana kommt sehr häufig vor, da Eisen ein häufiger Bestandteil des Wassers ist. Dagegen kommt Aluminiumsulfat oder an CO_2, bezw. anorgan. Substanz gebundenes Aluminium nur selten im Wasser vor, und dementsprechend ist das Vorkommen von Crenothrix ochracea ein seltenes. Noch seltener findet sich Mangan in genügenden Quantitäten im Wasser gelöst. Crenothrix manganifera ist bisher nur an zwei Stellen in Massachusetts aufgefunden worden. — Die Lebensthätigkeit dieser Bakterien ist von Reduktionsvorgängen begleitet, die sich nur bei Abwesenheit von Sauerstoff abspielen können.

Des weiteren erörtert Vf. die praktischen Nutzanwendungen, die sich aus seinen Unterss. für die Anlage von Brunnen und die Wasserversorgung ergeben. (J. Soc. Chem. Ind. **21.** 681—84. 31/5. 1902. [22/11. 1901*]. New-York.) ALEXANDER.

F. R. O'Shaughnessy, *Die Abwässer von Birmingham und deren Behandlung.* Vf. beschreibt die Kanalisations- und Rieselanlagen von Birmingham. Von den Abwässern und den Ablagerungen der verschiedenen Klärbassins werden zahlreiche Analysen bekannt gegeben und die erhaltenen Resultate vom theoretischen und praktischen Standpunkte aus erörtert. (J. Soc. Chem. Ind. **21.** 665—69. 31/5. [10/3.*] London.) ALEXANDER.

Pharmazeutische Chemie.

C. Hartwich, *Vorläufige Mitteilung über die Bubimbirinde aus Kamerun.* Die wohl zweifellos von Scorodophloeus Zenkeri, einer Cäsalpiniacee, herstammende Rinde hat einen sehr intensiven Geruch, der an den Mousseronpilz erinnert. Vf. gelang es, aus der geringen ihm zur Verfügung stehenden Menge 0,107 $^0/_0$ eines äth. Öles von bräunlicher Farbe zu erhalten, welches einen höchst unangenehmen Geruch hatte und nach kurzer Zeit zum gröfsten Teil in Form kleiner Nädelchen krystallinisch erstarrte. In dem Öl konnte Schwefel nachgewiesen werden, Stickstoff dagegen nicht. Es ist dies die erste Leguminose, in welcher ein schwefelhaltiges äth. Öl aufgefunden worden ist. (Apoth.-Ztg. **17.** 339—40. 17/5.) WOY.

Hans Helch, *Die Identitätsreaktionen des Pilocarpinum hydrochloricum.* Vf. hat folgende neue Identitätsrk. des Policarpins aufgefunden. Etwa 0,01—0,02 g Pilocarpin. hydrochlor. löst man in einem Reagensglase in wenig W., setzt 1—2 ccm sauer reagierendes H_2O_2 hinzu, überschichtet die Fl. mit ca. 2 ccm Bzl. u. läfst einige Tropfen einer sehr verd. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. (1 ccm = ca. 0,003 g) einfliefsen. Bei sofortigem, vorsichtigem Schütteln färbt sich das Bzl. deutlich u. beständig violett. An Stelle des Bzl. kann auch Chlf. verwendet werden. Die anderen Alkaloide geben die Rk. nicht. Pyridin giebt dieselbe, salicylsaures Chinolin eine schmutzig violette, nach 20 Minuten bereits völlig verblafste, Antipyrin, Migränin u. Salipyrin geben eine intensiv blaue Färbung. Bei Verwendung von neutralem H_2O_2 entsteht nur mit Pilocarpin, Pyridin u. Salipyrin die violette, bezw. blaue Färbung. Hebt man die gefärbte Bzl.- oder Chlf.-Schicht ab u. schüttelt sie mit schwach angesäuertem W., so kann man mit der wss. farblosen Schicht bei Ggw. von Pyridin, Antipyrin, Migränin u. Salipyrin die Rk. von neuem anstellen, während das Pilocarpin zers. ist u. die Reaktion nicht zum zweiten Male giebt. (Pharm. Post **35.** 289—90. 18/5. Wien. Centrallab. d. Medikamenten-Eigenregie.) DÜSTERBEHN.

E. Aweng, *Weitere Beiträge zur Kenntnis des wirksamen primären Glucosids der Frangularinde.* (Vgl. Apoth.-Ztg. **15**. 537; C. **1900**. II. 766.) Vf. macht eingehende Mitteilungen über die Reindarst. des wirksamen Doppelglucosids der Frangularinde u. über die Spaltungsprodd. desselben u. erörtert die Beziehungen zwischen diesem Doppelglucosid, dem Pseudofrangulin u. der Frangulasäure. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Zur technischen Darst. des Doppelglucosids übergiefst man 100 g der grob gepulverten Rinde mit sd. W., läfst einige Stunden stehen, prefst aus, dampft die Kolatur auf 50 ccm ein, macht mit NH_3 alkal., setzt 100 ccm 95%ig. A., darauf 60 ccm Ä. hinzu, filtriert u. dampft zur Trockne. Um sämtliche wirksame Oxyanthrachinonkörper zu erhalten, extrahiert man die Rinde mit wss. NH_3 bei Zimmertemperatur, dampft die Kolatur auf 50 ccm ein, macht sie mit NH_3 wieder alkal., setzt 100 ccm A. u. 60 ccm Ä. hinzu, filtriert u. dampft zur Trockne. Die Methode giebt sowohl bei Frangula, als auch bei Sagrada u. Rhabarber qualitativ u. quantitativ befriedigende Ausbeuten. Bei Senna läfst sie sich nicht ohne Änderung anwenden. (Apoth.-Ztg. **17**. 372—73. 31/5.)

Düsterbehn.

G. P. Drossbach, *Über Cerium oxalicum medicinale.* Vf. verwahrt sich dagegen, eine Methode der Monazitverarbeitung angegeben zu haben, wie sie Böhm (Z. f. angew. Ch. **15**. 372; C. **1902**. I. 1194) ihm zuschreibt. Vf. hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 465) lediglich erwähnt, dafs es behufs Gewinnung der Yttriumelemente zweckmäfsig ist, nach Ausfällung des Thoriums die Hauptmenge der Ceritoxyde durch Natriumsulfat abzuscheiden. Auffallend ist die Angabe von Böhm, dafs die Yttererden stärker basisch sind, als Didym und beim Fraktionieren beim Lanthan bleiben, während thatsächlich Erbium und Ytterbium vor dem Didym nach dem Oxydverf. fast quantitativ gefällt werden können. (Z. f. angew. Ch. **15**. 487—88. 20/5.)

Woy.

Ph. Ludewig, *Zur Prüfung von Codeïnum phosphoricum nach dem D. A.-B. IV.* Nach dem D. A.-B. IV soll in einer 5%ig. wss. Lsg. von Codeïnphosphat auf Zusatz von Kalilauge ein weifser Nd. entstehen. Wie Vf. beobachtet hat, bildet sich ein Nd. nicht sofort, sondern es entsteht beim Einfallen eines jeden Tropfens Kalilauge zunächst eine wolkige Trübung, die beim leichten Umschwenken wieder verschwindet. Die Abscheidung von krystallinischem Codeïn erfolgt dann beim ruhigen Stehen der Mischung innerhalb 24 Stunden oder aber bereits in 1—5 Minuten, wenn die Fl. kräftig geschüttelt, u. noch rascher, wenn die Wandungen des Glases gleichzeitig mit einem Glasstab gerieben werden. Bezüglich des Verhaltens von Codeïnphosphat gegen H_2SO_4 bestätigt Vf. die schon von anderer Seite gemachte Beobachtung, dafs auf Zusatz von 10 ccm H_2SO_4 zu 0,01 g reinem Codeïnphosphat eine vorübergehende Rosafärbung eintritt, u. dafs diese Färbung unterbleibt, wenn das Codeïn allmählich in die H_2SO_4 eingestreut wird. Eine bleibende Rosafärbung ist nach Merck auf einen geringen Fe-Gehalt, eine anfangs gelbe, später grün werdende Färbung auf einen geringen Se-Gehalt zurückzuführen. Ferner bemerkt Vf., dafs man eine schöne blaue oder violette Färbung mit eisenhaltiger H_2SO_4 nur dann erhält, wenn man das Codeïnphosphat auf die H_2SO_4 streut u. vorsichtig erwärmt. (Pharm. Ztg. **47**. 420. 28/5. Russ. O.-Pr.)

Düsterbehn.

K. Feist, *Über den Mineralkermes.* Der vormals als Arzneimittel vielfach gebräuchliche „Kermes minerale cum oxydo stibico" enthält, nach der früher offizinellen Vorschrift bereitet, neben Antimontrisulfid Krystalle, über deren Zus. die Angaben in der Litteratur auseinander gehen. Diese Krystalle sind nach Schmidt Natriumpyroantimoniat, $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$. Wird die Darst. des Kermes (Kochen von Schwefelantimon mit 10%ig. Sodalsg. und Sammeln des nach dem Erkalten der h. filtrierten Fl. ausgeschiedenen Kermes) unter Luftabschlufs vorgenommen, so enthält

der Kermes keine Krystalle. Dieselben scheiden sich erst beim Stehenlassen der abfiltrierten Mutterlauge in offenen Schalen an der Luft aus. Vf. hat diese Krystalle rein dargestellt und deren Identität mit Natriumpyroantimoniat bestätigt. Auch die Krystallform ist dieselbe (nach SCHWANTKE). Nimmt man an Stelle von Sodalsg. Pottaschelsg., so ist die Ausscheidung von Krystallen der Kaliumverb. eine sehr geringe. Beim Kochen von Antimonoxyd mit Sodalsg. und Stehenlassen der filtrierten Lsg. in flachen Schalen scheidet sich ebenfalls Natriumpyroantimoniat aus. (Arch. der Pharm. **240**. 241—44. 31/5. [1/3.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten*. *Aleuronat neu* (vergl. WINTGEN, Z Unters. Nahr.-Genufsm. **5**. 289; C. **1902**. I. 1113). — *Maltogen* (C. **1902**. I. 222). — *Oleum jecoris desoxydatum phosphoratum* ist ein mit einer geringen Menge Limonendampf behandelter Phosphorleberthran. Nach SCHWEISSINGER (Pharm. Centr.-H. **43**. 259) soll durch diese Behandlung der P vor Oxydation geschützt sein und der Phosphorleberthran haltbar gemacht werden. — *Oresol* ist ein von Dr. KNAPP, Juraapotheke, Basel, dargestelltes, ll., angenehm schmeckendes Guajakolpräparat. — *Urosinpräparate* der Vereinigten Chininfabriken, ZIMMER & Co. in Frankfurt a/M.: Urosinum crystallisatum ist reines, chinasaures Lithium in Krystallen; Urosinum effervescens ist ein Brausesalz von gleicher Zus. wie die Tabletten; Urosinum 50%, ist eine 50%ig. wss. Lsg.; Urosin-Kalk-Stahlwasser wird von der Kalkstahlbrunnenverwaltung in Lippspringe in 500 g-Originalflaschen geliefert. — *Varoma* ist eine als Desinfiziens zur Reinigung der Zimmerluft empfohlene, amerikanische Spezialität, die aus verschiedenen flüchtigen Kohlenteerderivaten bestehen soll. — *Epiosin* (vergl. VALEN, Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **47**. Nr. 5 und 6; C. **1902**. I. 1302). — *Jodyloform* nennt J. MÜLLER ein von Apotheker KOHLMEYER, Berlin, dargestelltes Wundstreupulver, welches im wesentlichen aus 10% Jod enthaltender Gelatine bestehen soll. (Pharm. Ztg. **47**. 388—89. 399—400. 17/5. 21/5.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten*. *Eisenmanganhämoglobintabletten*, die M. HEIM als leicht resorbierbares Eisenmittel empfiehlt, sollen in der Weise hergestellt werden, dafs defibriniertes Blut mit Salzen und Salzsäure umgesetzt u. haltbar gemacht, die resultierende, schwammige, schwarze M. bei gelinder Wärme getrocknet und zu 0,5 g schweren Tabletten geprefst wird. In den Handel gebracht, werden die Tabletten von der chem.-techn. Kunstanstalt Köln. — *Diabetesheilserum* (DPR. 131648; s. C. **1902**. I. 1386). — *Kreosotum camphoricum* wird aus gleichen Molekülen Kreosot u. Campher als ölige, in W. unl., in A., Ä. u. Glycerin l., dicke Fl. erhalten. — *Lecithinleberthran* wird durch Auflösen von 2,05 g Eierlecithin in 500 g Leberthran gewonnen und von G. CARRIÈRE gegen Rhachitis empfohlen. — Neue Aleuronat- u. Eiweifspräparate der Firma R. HUNDHAUSEN in Hamm: *Suppenaleuronat*, *Tanninaleuronat*, sowie *Glutannol*, eine im Magensaft unl., im Darmsaft ll., ähnlich wie Tannalbin u. Tannocol wirkende Verb. von pflanzlichem Fibrin mit Gerbsäure, u. *Albumose*, ein l. Eiweifs von angenehmem Geschmack, frei von Pepton und NaCl. — *Serum gegen Gelenkrheumatismus*. Von der Ansicht ausgehend, dafs der akute Gelenkrheumatismus eine Streptokokkeninfektion sei, u. dafs man die Gelenkschwellungen als reaktive Vorgänge zu betrachten habe, hat MENZER durch E. MERCK, Darmstadt, nach TAVEL's Angaben ein Serum herstellen lassen, um jene Rk. zu steigern und damit eine Heilung des Rheumatismus zu erzielen. — *Vanillinquecksilber*, $(CH_3O)(CHO)C_6H_3 \cdot O \cdot Hg \cdot O \cdot C_6H_3(CHO)(OCH_3)$, weifses, geschmackloses, angenehm vanilleartig riechendes Pulver, unl. in W., l. in schwachen SS., enthält 40% Hg, wird von H. DANLOS zur Behandlung der Syphilis empfohlen. — *Vinum Coto-Pepsini* von G. HELL & Co. in Troppau ist ein mit Marsalawein hergestellter Auszug von Cotorinde und etwas Chinarinde mit Pepsin im Verhältnis des

offiz. Pepsinweins, dem noch $^1/_2$% Validol (valeriansaures Menthol) zugesetzt ist. (Pharm. Ztg. **47**. 407. 428. 24/5. 31/5.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. **Hamberg**, *Über das sogenannte Krystallwasser, sowie über den Wassergehalt der Zeolithmineralien.* Eine Darst. der bisher auf diesem Gebiete gewonnenen Resultate. Es wird besonders hervorgehoben, dafs die Zeolithmineralien, im Gegensatz zu den krystallwasserhaltigen Salzen, keine konstante Dampfspannung bei konstanter Temperatur haben, sondern dafs diese von der Menge des noch im Mineral vorhandenen W. abhängig ist (vgl. Referat Z. Krystall. **20**. 391). Für das Wasser der Zeolithe ist weder die Bezeichnung „Krystallwasser", noch diejenige von „Konstitutionswasser" zutreffend, besser wäre dann eine Bezeichnung wie „gelöstes" oder „dilutes" W., besonders weil dadurch die Art des Vorkommens des W., nämlich als im Krystall zu einer festen Lsg. gelöst, angedeutet wird. (Svensk Kemisk Tidskrift **1900**. 103—13; Z. Krystall. **36**. 193. Ref. BÄCKSTRÖM.) ETZOLD.

F. **Kovář**, *Chemische Untersuchung einiger bulgarischer Mineralien.* 1. Rot- oder gelbbrauner *Granat* bildet in einem aus diopsidähnlichem Pyroxen, Tremolit, Spessartin, Alabandin, Magnetit u. Pyrit bestehenden Mineralgemenge von Debarštica in Hohlräumen Drusen u. ist im Dünnschliff teils rotbraun u. isotrop, teils grünlichgelb und optisch anormal. — 2. *Jacobsit* erscheint am nämlichen Fundort im Gneifs in Form schwarzer, magnetischer Krusten. — 3. *Chromit* aus Serpentin von Ferdinandovo im Rhodope-Vorgebirge. — 4. *Chromitkörner* aus Bachalluvium von Belaštica. — 5. *Chrysotil* (dunkelgrün, parallelfaserig) von Ferdinandovo. — 6. *Serpentin* (blätterig, lichtgrün, durchscheinend, permutterglänzend, marmolithartig), zwischen Ferdinandovo und Izvor. — 7. *Epidot*, aus Klüften des Syenits bei Phillippopel (7a. Krystalle, 7b. im Syenit eingewachsene stengelige Aggregate).

	SiO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO
1.	37,02	—	18,83	1,26	6,15	34,57	0,76
3.	—	51,05	9,76	—	27,07	Sp.	—
4.	—	53,07	10,83	10,27	8,71	—	—
5.	42,85	—	0,38	—	2,66	—	0,62
6.	41,84	—	0,92	—	2,46	—	Sp.
7a.	38,06	—	22,05	15,18	—	Sp.	23,06
7b.	38,79	—	26,12	10,33	—	Sp.	23,30

	CaO	MgO	H_2O	Rückstand	Summe	D.
1.	—	1,19	—	—	99,78	4,19
3.	Sp.	8,98	—	2,80 [1])	99,66	4,49
4.	0,22	16,76	—	0,35 [2])	100,21	4,42
5.	—	40,23	13,06	—	99,80	2,51
6.	—	40,80	14,19	—	100,21	2,45
7a.	—	—	1,82	—	100,17	—
7b.	—	Sp.	1,90	—	100,44	—

[1]) Geglühter Serpentin. — [2]) SiO_2.

	Fe	Mn	Mg	Ca	O (Diff.)	Rückstand
2.	46,38	19,63	3,46	Sp.	28,81	1,72
2.	45,58	19,29	3,40	Sp.	28,66	3,07.

(Abhandlungen der böhm. Akademie Prag **1900**. Nr. 27; Z. Krystall. **36**. 202—3 Referent VRBA.) ETZOLD.

F. Kovář, *Chemisch mineralogische Mitteilungen.* 1. *Strontianit* vom Kunětícer Berg bei Pardubitz. Grünlichgelbe, radialfaserige Aggregate mit Analcim u. Calcit in Hohlräumen des Nephelindolerits. — 2. *Spodumen* von Čichov bei Trepitsch in Mähren. Feinfaseriger Calcit hinterläßt einen in verd. S. unl., zartfaserigen Rückstand, der sich als Spodumen erwies. — 3. *Calcit*, krustenförmig auf Serpentin vom Rhodope-Vorgebirge in Bulgarien.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SrO	CaO	MgO	CO_2	FeO
1.	—	—	—	65,06	3,81	—	30,67	Sp.
2.	62,70	27,88	—	—	0,29	0,11	—	0,85
3.	—	1,85		—	—	—	—	—

	Li_2O	Na_2O	H_2O	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Rückstand	Summe
1.	—	—	0,09	—	—	0,12	99,75
2.	5,84	1,78	0,26	—	—	—	99,71
3.	—	—	0,62	79,50	7,25	11,02	100,24.

(Zeitschrift für chemische Industrie **1900**. Nr. 10; Z. Krystall. **36**. 207. Ref. Vrba.)

Etzold.

F. Janda, *Über das Uranpecherz von Sankt Joachimsthal und über die Uranprobe.* Das Uranpecherz wurde zwar gleich bei Beginn des Joachimsthaler Bergbaues im 2. Jahrzehnt des 16. Jahrhunderts angetroffen, blieb aber unbeachtet, bis Klaproth darin 1789 das Uran entdeckte. In den 1830er Jahren lernte man aus Uranoxyden gute schwarze Porzellanfarbe machen und mit solchen Glasflüssen eine prächtige fluoreszierende gelbgrüne Färbung geben. 1853 wurden aus Erzen mit 45% Uranoxydul die ersten 15 Wr.-Zentner Urangelb hergestellt. Jetzt bringt man acht verschiedene Präparate (gelb, orange, schwarz) auf den Markt. Für die Uranfarben und als Gegenstand des Bergbaues kommt nur das Uranpecherz in Frage, dessen Hauptfundort noch immer Joachimsthal ist. Dasselbe ist Uranoxydoxydul (U_3O_8), enthält Spuren von Vanadinsäure, Molybdänverbb. und Selen u. wird hauptsächlich begleitet von Arsen- und Kupferkies, Bleiglanz, zinkischem Fahlerz, Pyrit, Titaneisenerz, Wismut-, Nickel- und Kobalterzen. Es findet sich entweder derb, nierenförmig, krummschalig mit unebenem, flachmuscheligem Bruche, eingesprengt in Glimmerschiefer oder in Gängen mit calcitisch-dolomitischer Füllung, bisweilen mit grünem oder violettem Fluſsspat oder mit zersetztem Glimmerschiefer und den angeführten Erzen gemengt. Es ist scheinbar amorph, bildet aber auch krystallinischkörnige Aggregate, ja selbst deutliche Oktaeder. D. 4,8—7,3, Härte 3—6,75. Das in die Fabrik gelangende Uranerzgefälle besteht aus Scheideerzen (57% U_3O_8 im Mittel) und Schlichen (52% U_3O_8), gelegentlich steigt der Gehalt auf 79,2% U_3O_8. Die bei 120° C. getrocknete Durchschnittsprobe des Erzgefälles der westlichen Grube vom Jahre 1900 ergab folgende Zus.:

U_3O_8	As_2S_3	PbS	PbO	$PbSO_4$	Cu_2S	$CuSO_4$	Bi_2S_3	Ag_2S	$Fe_2S_3 + FeS_2$
49,949	0,711	1,848	0,250	Sp.	1,115	Sp.	0,308	0,040	7,928

Fe_2O_3	$FeCO_3$	Al_2O_3	ZnS	MnO_2	$CaCO_3$	$CaSO_4$	$MgCO_3$	$MgSO_4$	SiO_2	V_2O_5
1,136	6,960	3,245	1,093	0,107	3,690	0,893	0,756	0,068	18,545	0,015

$H_2O + Na_2O + K_2O + P_2O_5$	Co, F	Ni, Mo, W, Polonium, Radium, Aktinium
1,343	0	Sp.

Bei der in Joachimsthal üblichen Probiermethode wird das Erz mit Salpetersäure aufgeschlossen, das Uran als orangefarbenes, saures uransaures Natrium ($Na_2O, 2UO_3 + 6$ aq.) ausgefällt u. später als reines Natriumuranat gewogen. Auf seltene Erden wurde mit negativem Resultat geprüft. — Urangläser werden zu modernen Kunst-

gegenständen verwendet, in Tafelform zum Verglasen photographischer Arbeitsräume, weil sie die leuchtenden, nicht die chemisch wirksamen Strahlen durchlassen. In der Porzellan- und Glasmalerei werden Uranfarben zu Gelb, Orange, Hochorange und Schwarz genommen. Uranoxydammon brennt unter der Glasur zu feuerbeständigem Uranoxyduloxyd von dauerhafter schwarzer Farbe. In der Chamottewarenindustrie braucht man Uranoxydnatron für die schön weiße Glasur der Ofenkacheln. Dem Stahl erteilt etwas Uran größere Härte u. Elastizität. Das stickstofffreie Urancarbid ist schwerschmelziger als Platin und dient zur Herst. von Pyrometern etc. (Österr. Z. Berg-Hütt. **50**. 283—88.) ETZOLD.

C. Schmidt, *Über einen zweiten Scheelitkrystall aus dem Maderanerthal in der Schweiz.* Fundort: Nordgrat des Mutsch im Etzlithal. Der lose, farblose, durchsichtige Krystall mißt 3,5 cm und wiegt 33,87 g. HINDEN fand:

CaO	MoO_3	WoO_3	Summe
19,45	0,49	79,53	99,47

was einer Mischung von 99,32% $CaWoO_4$ und 0,68% $CaMoO_4$ entspricht. D. 6,5 bis 6,10. Die krystallographische Unters. ergab, daß die an den Scheeliten zu konstatierenden Schwankungen der Winkelwerte nicht in gesetzmäßiger Beziehung zum Molybdängehalt stehen. (Z. Krystall. **36**. 160—61.) ETZOLD.

N. Kurnakoff, *Über die Verhältnisse der Glaubersalzausscheidung im Karabugas.* Die Löslichkeitsverhältnisse des $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ sind: in reinem W. 0°—5,02%, 17,9°—16,8%; in W. mit 10 Tln. NaCl: 0°—4%, 17,9°—14%. Die gesättigte Lsg. der Mischung von NaCl u. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ enthält bei 0° 1,77% Na_2SO_4 u. 32,85% NaCl, bei 17,9° 11,10% Na_2SO_4 u. 33,22% NaCl. Die Analyse des W. vom Karabugas ergab: NaCl 10,55, Na_2SO_4 4,80, $MgCl_2$ 5,30, $CaSO_4$ 0,45%. Der Vergleich dieser Resultate mit den oben angegebenen Werten zeigt, daß das W. im Sommer (18—20°) ungesättigt ist. Für $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ist das W. im Januar und Februar (3—5° und weniger) gesättigt; also scheidet sich dann Glaubersalz aus. Für das NaCl bleibt die Lsg. das ganze Jahr hindurch ungesättigt, also scheidet sich das Glaubersalz immer rein, ohne NaCl aus. (Verh. d. k. russ. min. Ges. **38**. 26—27; Z. Krystall. **36**. 174—75. Ref. WOROBIEFF.) ETZOLD.

J. Antipoff, *Ein dem Voglit ähnliches Uranmineral.* Das Mineral bildet feine schuppige Blättchen auf u. im Kalkspat vom Utsch-Kirtan'schen Gebirgspaß (Gouv. Fergana). D. 3,35. Thunlichst reines Mineral ergab die Zus. 1., nimmt man darin CaO und Fe_2O_3 als mechanische Beimengungen, so ergiebt sich die Formel $(CO_3)_2 \cdot (UO_2)Cu + 10H_2O$ also ungefähr die des Voglit von Joachimsthal. U. Mkr. scheint das Mineral isotrop zu sein. — Der Kalkspat mit den eingewachsenen Teilchen ergab 2., danach ist $U_2O_3 : CuO$ anders als im ersten Falle. — Behandelt man das Mineral mit HCl, so bleiben kleine, gelblichgrüne Schüppchen unl., deren Zus. 3. der Formel $(U_2O_3)CuO$ entspricht. Eine derartige Verb. ist in der Natur unbekannt, von DEBRAY aber künstlich dargestellt.

	CaO	CO_2	SiO_2	U_2O_3	Fe_2O_3	CuO	H_2O	P_2O_5	Summe
1.	1,35	10,88	—	35,45	1,12	9,71	42,13	Sp.	100,64
2.	40,12	32,35	3,18	11,72	4,22	3,41	4,83	0,54	100,37
3.	—	—	—	78,25	12,09[1])	8,41	—	—	98,75.

[1]) Wahrscheinlich als FeO.

(Verh. d. k. russ. min. Ges. **38**. 38—41; Z. Krystall. **36**. 175—76. Ref. WOROBIEFF.) ETZOLD.

J. **Antipoff**, *Über natürliches Zinkoxyd aus den Olkuschsk'schen Gruben in Polen.* Das für Galmei gehaltene Mineral ergab 1., bezw. 2.:

	ZnO	PbO	CO_2	Fe_2O_3	Unl.	Org. Verb.	Summe
1.	91,47	5,26	2,85	0,11	0,12	Sp.	99,81

	ZnO	$PbCO_3$	$ZnCO_3$	Unl.	Fe_2O_3
2.	88,25	6,41	5,03	0,12	0,11.

Danach liegt jedenfalls der erste russische *Zinkit* vor. U. Mikr. sieht man hexagonale Prismen mit der Basis, sehr selten eine schwach ausgebildete Pyramide. (Verh. d. k. russ. min. Ges. **38**. 41—42; Z. Krystall. **36**. 176. Ref. Worobieff.) Etzold.

K. **Charitschkoff**, *Über Naphta aus dem Ferghanagebiet.* Vf. giebt Analysen einer Naphta aus Ljakany im Ferghanagebiet. Dieselben bestätigen Vf.'s frühere Ansicht, dafs die Zus. der Naphta streng von der geographischen Lage ihres Vorkommens abhängt. Die Naphta giebt eine geringe Petroleumausbeute, ist aber sehr reich an Paraffinen und giebt Vaseline von hoher Viskosität. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 395—97. 26/5. [23/2.] Grosny. Lab. d. Wladikawkasischen Eisenbahn.) Dauge.

N. **Kurnakoff**, *Über die chemische Zusammensetzung einiger Salzseen in der Krim.* Vf. hat schon früher gezeigt, dafs das Verhältnis $MgSO_4 : MgCl_2$ im Wasser vieler mariner Salzseen in der Krim gleich 0,5—0,7 bleibt. In den Salzseen, welche das W. teilweise vom Kontinent bekommen, wird dieses Verhältnis kleiner und in typischen Kontinentalsalzseen ist es sehr nahe gleich Null. Die Analysen des W. von einigen Seen aus der Gruppe der Perekop'schen Salzseen haben ergeben:

Seename	$CaSO_4$	$CaCl_2$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	NaCl	$MgSO_4 : MgCl_2$
Kijatskoje . . .	0,05	1,98	—	18,27	8,01 %	0
Kerleutskoje . .	0,05	—	1,95	7,33	24,33 %	0,266
Kirskoje . . .	0,13	1,39	—	10,26	12,80	0
Genitschesk'scher Salzsee . . .	0,05	—	3,21	9,21	14,34	0,349.

Auch der letzte See hat, obgleich er sehr nahe am Meere liegt, einen kontinentalen Charakter, bekommt also viel W. vom Kontinent. (Verh. d. k. russ. min. Ges. **38**. 24—26; Z. Krystall. **36**. 174. Ref. Worobieff.) Etzold.

Analytische Chemie.

J. F. **Hoffmann**, *Verfahren und Apparat zur Bestimmung des Wassergehaltes in festen Körpern und Lösungen.* Eine Destillierblase von Metall (Fig. 2) hat drei Öffnungen, zwei enge für ein Thermometer und einen kleinen mit Hahn versehenen Glas- oder Metalltrichter und eine weite Öffnung für das Destillieransatzrohr. Die Öffnungen sind mit Verschraubungen versehen, so dafs ein leichtes Auseinandernehmen der Teile stattfinden kann. Am Destillierrohr ist ein Kühler angebracht und am unteren Ende ein in $^1/_{10}$ ccm geteiltes Aufnahmegefäfs für das übergetriebene W.

Der App. ist bisher nur für Bestimmung des Wassergehaltes von Körnerfrüchten erprobt worden. 200 ccm gutes Schmieröl nebst 10 ccm Terpentinöl werden in den Destillierkolben gethan, 100 g Getreide ungeschroten hinzugeschüttet und das Ganze durchgeschüttelt. Das Kühlgefäfs wird angeschraubt, dann mit W. gefüllt und das Mefsrohr angehängt. In w. Jahreszeit mufs man dem Kühlwasser Eis hinzufügen. Zwischen Kühler und Kessel wird eine Asbestplatte gestellt. 50 ccm Terpentinöl, welches 5 % Toluol enthält, werden in den aufgesetzten Trichter gefüllt, aber noch

nicht hinzugelassen. Das Thermometer wird mittels Kork eingesetzt und so weit abwärts geschoben, daſs es mit dem Quecksilbergefäſs in die Fl. hineinreicht. Durch vorheriges Ausprobieren der Einstellung hat man sich hiervon zu überzeugen. Das Schmieröl wird mit kräftiger Gas- oder Spiritusflamme in etwa 8 Minuten auf 180° C. erhitzt und eine bestimmte Anzahl von Minuten, welche für jede Getreidesorte verschieden ist, bei dieser Temperatur gehalten, wobei der gröſste Teil des Wassers übergeht. Man hält bei 180° Gerste 5 Min., Weizen 4—5 Min., Roggen 3—4 Min., Hafer 4 Min., Mais 8 Minuten. Dann läſst man das Terpentinöl rasch hinzufließen, wodurch die Temperatur sinkt, und erwärmt mit groſser Flamme schnell auf 200° C. Sobald diese Temperatur erreicht ist, nimmt man den Brenner fort und läſst auf 180° C. abkühlen. Nun nimmt man das Meſsgefäſs ab, rollt es einige Male zwischen den Händen hin u. her, um das Absinken der dem Glase anhaftenden Wasserteilchen zu veranlassen, und liest an der Stelle ab, wo das Terpentinöl von dem darunter befindlichen W. geschieden ist. Für das im Öl gelöste W. zählt man 0,2 ccm zur Ablesung hinzu, welche direkt Prozente W. in der Probe giebt. Der Kessel, die Übergangsrohre und das Meſsrohr sind vor jeder Best. mehrmals mit etwas Terpentinöl auszuspülen. Alle Gewinde sind gut mit Schmieröl zu tränken. Die Zeitdauer der Erhitzung richtet sich nach der Gröſse des Kornes, kleinkörniger Weizen und groſskörniger Roggen erfordern ungefähr dieselbe Zeit. 1 Minute Abweichung ändert das Resultat nur um $^{2}/_{10}$ $^{0}/_{0}$, ist also praktisch von geringer Bedeutung. Die Temperaturen sind genau einzuhalten. Der App. ist zu beziehen aus der Glasbläserei des Instituts für Gärungsgewerbe, Berlin N. 65, Seestraſse. (Wchschr. Brauerei **19**. 301 bis 302. 30/5.) Woy.

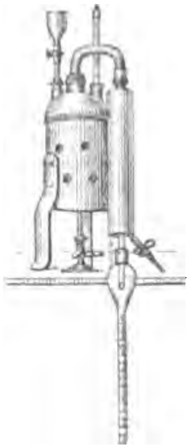


Fig. 2.

Sydney Young u. **Emily C. Fortey**, *Fraktionierte Destillation als quantitative analytische Methode.* (J. Chem. Soc. London **81**. 752—68. Juni. Bristol. University College. — C. **1902**. I. 1337.) Fahrenhorst.

C. Stiepel, *Diffusionsapparat zur Wertbestimmung der Rüben.* Zur Reinheitsbestimmung des Rübensaftes ist nach Ansicht des Vf.'s nur eine Methode brauchbar, die auf dem in der Technik üblichen Prinzip der Diffusion beruht, da bei einer Digestion wesentlich andere Bestandteile in Lsg. gehen. Vf. hat daher eine Diffusionsmethode im Kleinen ausgearbeitet, die mit Hilfe eines besonderen App. das völlige Auslaugen des Rübenbreies mit einer begrenzten Menge W. gestattet und unter thunlichster Anpassung an den Groſsbetrieb für diesen brauchbare Kontrollzahlen liefern kann.

Durch den mit 5 Normalgewichten (130,24 g) Rübenbrei gefüllten kleinen Diffusionsapp., der in einem heizbaren Wasserbade steht, kann ein langsamer Wasserstrom geleitet werden, der den Brei auslaugt. Der ablaufende Saft, dessen Menge Vf. in der Regel auf 450 ccm bemiſst, wird in einem Standgefäſs aufgefangen, hier gemischt, gespindelt und mit verd. Bleiessiglsg. (1 : 3) auf ein geeignetes Volum (500 ccm) gebracht und das Filtrat polarisiert. Der Reinheitsquotient ist unter Berücksichtigung der Verdünnung leicht zu berechnen.

Die experimentelle Prüfung des App. ergab, daſs ein auf der Perner'schen Reibe

hergestellter Brei bei 50° nach Ablauf von 300 ccm völlig zuckerfrei war. Für die technische Kontrolle kann die Arbeitsweise in bezug auf Temperatur, Diffusionsdauer, Gröfse des Saftabzugs und Stärke der Schnitzel beliebig modifiziert werden. Auch bei Massenbestimmungen kann der Zuckergehalt der Rüben u. der Reinheitsquotient eines im Laboratorium herzustellenden Diffusionssaftes, der annähernd die Zus. des technisch gewonnenen Saftes besitzt, nach dieser Methode bequem ermittelt werden. Der App. kann aufserdem zur Bestimmung des Zuckers und des Marks in zuckerhaltigen Prodd., vor allem Melassefuttermitteln, dienen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1902**. 493—501. Mai. Vereinslab.) Mach.

Westhoff, *Neuer Apparat zur Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl.* Vf. hat die zur Absorption der CO_2 bei der Kohlenstoffbestimmung im Eisen nötigen App. in besonders handlicher Weise kombiniert und auf einen Fuſs montiert. Der einmal zusammengesetzte App. kann lange Zeit im Gebrauch bleiben. Mit den entsprechenden Abänderungen ist derselbe auch zur Schwefelbestimmung nach dem Verfahren verwendbar, welches Ledebur in seinem neusten Leitfaden angiebt. Der App. ist durch Ströhlein & Co., Düsseldorf zu beziehen. (Chem.-Ztg. **26**. 521. 7/6.) Woy.

Ivo Deiglmayr, *Verfahren zur selbstthätigen Regulierung der Kohlensäure- oder Stickstoffentwickelung bei Verbrennungen.* Bei einem gewöhnlichen Verbrennungsofen teilt man die Gasröhre, welche die Flammen trägt, durch Einschieben eines Stopfens in zwei Teile, so daſs den Brenner unter dem Kupferoxyd und den Brennern unter der Substanz gesondert Gas zugeführt wird. Der App. (Fig. 3) wird zwischen Chlorcalciumrohr und Kaliapp. eingeschaltet. Er besteht aus einem kommunizierenden Röhrenpaar, an dessen kürzeren Schenkel a ein Glasrohr angeschmolzen ist. Letzteres ist an einer Stelle (b) verengt. Dem in seinem oberen Teile erweiterten zweiten Schenkel c wird der Gasstrom für den Teil der Brenner, die unterhalb der zu verbrennenden Substanz sich befinden, durch ein mit einem Stopfen verschlossenes Rohr d zugeführt und dann gleich wieder durch ein an demselben Schenkel oben angebrachtes Rohr e abgeleitet. In dem kommunizierenden Röhrenpaar befindet sich die zum Absperren geeignete Fl., Quecksilber, und zwar wird so viel von letzterem eingeführt, bis das Niveau gerade bis an die Stelle reicht, an der das Glasrohr mit der Kapillare an dem einen Schenkel eingeschmolzen ist (f). Nachdem nun der eine Teil der Röhre, in der sich das Kupferoxyd ohne Substanz befindet, bis zur Rotglut erhitzt ist, wird auch der zweite Glashahn geöffnet. Wird die Verbrennung zu lebhaft, so wird durch den von der Kapillare b entstehenden Druck das Quecksilber hochgedrückt und die Gaszufuhr bei c geschlossen. Die Flammen erlöschen, um sich nach einiger Zeit, wenn der Druck oder die Stickstoff- oder Kohlensäureentw. nachgelassen hat, wieder von selbst zu entzünden. Die Flammen unter der Substanz verlöschen und entzünden sich also je nach Bedarf.

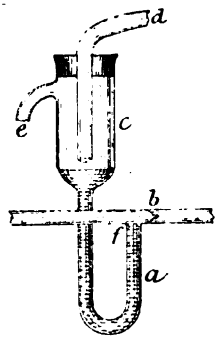


Fig. 3.

In gleicher Weise reguliert man bei Stickstoffverbrennungen, bei denen die CO_2 durch Glühen von Magnesit erzeugt wird, die Erhitzung des Magnesits. Der App. ist durch Dr. Bender u. Dr Hohbein-München-Zürich zu beziehen. (Chem.-Ztg. **26**. 520—21. 7/6.) Woy.

O. Mohr, *Zur Bestimmung der diastatischen Kraft nach Lintner.* Die Diastase-

wirkung läßt sich bekanntlich durch Zusatz kleiner und kleinster Mengen verschiedener Stoffe, wie Asparagin, Milchsäure, Kohlensäure etc. ganz außerordentlich steigern, so daß die in der gleichen Zeit von der gleichen Menge Diastase gebildete Maltosemenge oft das Zehn- und noch Mehrfache derjenigen Menge Maltose ist, die man unter sonst völlig gleichen Versuchsbedingungen, aber bei Abwesenheit der begünstigenden Stoffe erhält. Vf. hat geprüft, ob sich derartige Stoffe bei Bestimmung der diastatischen Kraft nach der Methode LINTNER störend bemerkbar machen können. Es zeigte sich, daß bei der niederen Temperatur, bei welcher die Verzuckerung vorgenommen wird, die begünstigende Wirkung dieser Stoffe so gut wie gar nicht zum Ausdruck kommt, während sie bei höherer Temperatur eine außerordentlich starke ist. Setzt man die diastatische Kraft eines Malzes bei Abwesenheit begünstigender Stoffe und 17—18° C. = 100, so ist sie bei 53—55° C. = 300, in Ggw. von 0,1% Asparagin = 1000, von 0,002% Milchsäure = 500, in CO_2-Atmosphäre = 450. Statt Zimmertemperatur sollten besser 17—18° C. festgehalten werden. (Wchschr. Brauerei **19**. 313. 6/6. Institut für Gärungsgewerbe.) WOY.

William Naylor, *Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.* Vf. beschreibt hierfür ein Verf., das auf der leichten Reduktion, bezw. Oxydation des Indigos beruht, und dessen Grundlinien bereits von GERLAND (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 15; **18**. 340) angegeben worden sind. Die Indigolsg. wird mit Natriumbicarbonat neutralisiert und gegen Natriumhyposulfit eingestellt. Wenn eine strohgelbe Farbe das Ende der Reduktion anzeigt, wird eine Wasserprobe hinzugefügt und die entstehende Bläuung durch erneuten Zusatz von Hyposulfit beseitigt, worauf sich dann leicht der Sauerstoffgehalt des W. berechnen läßt. Zur Ausführung des Vers. dient eine vierhalsige WOULFF'sche Flasche, in welche eine Bürette mit Indigolsg., eine solche mit Hyposulfit und ein Hahntropftrichter zur Aufnahme der Wasserprobe führen. Ein Leuchtgasstrom (durch glühendes Kupfer von O befreit) durchströmt einerseits die WOULFF'sche Flasche u. mündet andererseits in die Hyposulfitbürette, die in üblicher Weise mit einem Reservoir verbunden ist. — Der App. ist allerdings für einzelne Bestimmungen an verschiedenen Orten wenig geeignet; dagegen empfiehlt er sich, wenn eine größere Zahl Analysen an einem Platze auszuführen sind. (Chem. News **85**. 259. 30/5. [20/5.] Preston. Ribble Joint Committees Lab.) BÖTTGER.

S. R. Trotman u. **H. Peters**, *Die Bestimmung von Nitraten in Wasser mittels der Indigokarminmethode.* Bei der Bestimmung von Nitraten in W. mittels der Indigokarminmethode erfordern die Vergleiche viel Zeit u. Materialverlust. Vff. empfehlen deshalb die folgende Modifikation, die weit schnellere u. ebenso genaue Bestimmungen gestattet.

5—20 ccm des zu prüfenden W. werden mit 25 ccm Indigokarminlsg. gemischt. Das Gemisch wird mit dem gleichen Volum konz. H_2SO_4 versetzt u. auf dem Sandbade 15 Minuten lang erwärmt. Dann wird der Überschuß der Indigokarminlsg. mit einer Permanganatlsg. zurücktitriert, die gegen eine 0,0001 g N in einem Kubikzentimeter enthaltende Kaliumnitratlsg. eingestellt ist. Ein gleicher Vers. wird mit destilliertem W. angestellt. Die Differenz der beiden Titrationen giebt die Menge Indigokarminlsg. an, die von den im W. enthaltenen Nitraten verbraucht worden ist. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 694. 31/5. [30/4.*]. Nottingham.) ALEXANDER.

C. Aschman, *Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in den Thomasschlacken.* Das vom Vf. vor einiger Zeit angegebene Verf. (Chem.-Ztg. **23**. 435; C. **99**. II. 142) hat inzwischen eine geringe Abänderung erfahren. Man übergießt 5 g Thomasschlacke in einer 500-ccm-Flasche bis zur Marke mit der Salpeter-Schwefelsäuremischung (l. c.), verschließt die Flasche mit einem Gummistopfen, läßt sie 30—40 Minuten lang mit einer Geschwindigkeit von 40—45 Touren in der Minute rotieren,

filtriert, mißt 50 ccm ab, versetzt diese mit 10 ccm Citronensäurelsg. (l. c.), neutralisiert die Fl. mit NH_3, giebt nach dem Erkalten 20 ccm Magnesiamixtur hinzu, rührt $^1/_2$ Stunde und filtriert nach zweistündigem Stehen ab. In den seltenen Fällen, wo sich die Fl. beim Neutralisieren schwärzt, oder wo sie Kieselsäure abscheidet, ist das Verf. nicht anwendbar. — Die filtrierte saure Fl. scheidet nach einigem Stehen Gips ab, der stets Phosphorsäure mitreißt. Man vermeidet diesen Übelstand, indem man, wie oben angegeben, 50 ccm sogleich mit 10 ccm Citronensäurelsg. versetzt. (Bull. de l'Association Belge des chimistes **16**. 140–42. März.) DÜSTERBEHN.

J. Legrand, *Notiz über die Bestimmung der Superphosphate.* Bei der Analyse von Superphosphaten beobachtet man häufig, daß sich das Waschw. nach einiger Zeit trübt und milchig wird. Diese Trübung, welche auf Zusatz von etwas HNO_3 verschwindet, besteht nicht aus Gips oder Dicalciumphosphat, wie bisweilen angegeben wird, sondern aus einem Gemisch von Eisen- und Aluminiumphosphat, in dem ersteres bedeutend vorwiegt, und letzteres zu höchstens 6—7°/₀ enthalten ist. Neben Ferriphosphat, $Fe_2(PO_4)_2$, konnte auch die Ferroverb. $Fe_3(PO_4)_2$ nachgewiesen werden. — Der erwähnte Nd. ist in Ammoncitratlsg. l., wenn auch weniger leicht, als das Dicalciumphosphat. (Bull. de l'Association Belge des chimistes **16**. 143—44. März. [28/2.*] Mons.) DÜSTERBEHN.

V. Thomas, *Untersuchungen über das Thallium (I). Bestimmung des Thalliums in der Oxydulform.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 470—71. 5/6. — C. **1900**. II. 65.) HENLE.

Erwin Rupp und **Ludwig Krauss**, *Über die maßanalytische Bestimmung von Quecksilber, sowie Quecksilber und Silber.* Nach VOLHARD (LIEBIG's Ann. **190**. 1) ist das Silber bei Ggw. von Quecksilber nicht mit Rhodanammonium titrierbar. R. COHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3502; C. **1901**. II. 1279) bestimmte das Hg durch Zufügen überschüssigen Rhodanammoniums zu einer Merkurisalzlsg., Zugeben von Salpetersäure und Eisenalaun, dann von $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ bis zur Entfärbung und Zurücktitrieren des überschüssigen Silbers mit Rhodanlsg. — Die Vff. beobachteten, daß man auch nach der VOLHARD'schen Methode scharfe Resultate erhält, wenn man nicht, wie l. c. empfohlen wird, die freie Salpetersäure entfernt, sondern die S. in starkem Überschuß zufügt. Es wurden z. B. ca. 25 g HgO in der hinreichenden Menge Salpetersäure gel., 10 ccm der auf 1000 ccm verd. Lsg. mit 50 ccm W. vermischt, 1—2 ccm k. gesättigte Eisenalaunlsg., sowie die zur Entfärbung nötige Quantität 30°/₀iger Salpetersäure zugegeben und nun mit $^1/_{10}$-n. Rhodanlsg. bis zur bestehen bleibenden, schwach lichtbräunlichen Färbung titriert. — Die Resultate waren sehr genau. — Quecksilberchlorid ist nach diesem Verf. nicht bestimmbar, da wegen zu geringer Dissociation des Salzes schon bleibende Rötung eintritt lange bevor die dem Hg äquivalente Menge des Reagenzes zugefügt wurde. — Verss., das Chlorid in das Oxyd und dann in das Nitrat umzuwandeln, gaben zu niedrige Werte, da das HgO nicht unl. genug ist, um bis zu völliger Entfernung des Alkalichlorids ausgewaschen werden zu können. — Fügt man Rhodanlsg. zu einer Hg und Ag enthaltenden Fl., so bildet sich anfangs kein Nd., da das entstehende Hg-Rhodanid in noch vorhandenem Merkurinitrat l. ist; das Ag wird erst nach dem Hg gefällt. Zur *Bestimmung von Quecksilber und Silber* ermittelt man zunächst die Summe beider Komponenten mit $^1/_{10}$-n. Rhodanlsg. und titriert dann in einer besonderen Probe das Ag mit $^1/_{10}$-n. Kochsalzlsg. — Das Hg durch Eindampfen der Lsg. und Erhitzen des Rückstandes zu verjagen und dann das Ag nach VOLHARD zu bestimmen, gelang nicht, weil beim Glühen im Porzellantiegel sich leicht unl. Ag-Silikate bilden, welche von Salpetersäure nicht zers. werden. — Auch die Cyanidmethode ist für die Trennung von Ag und Hg unverwendbar, weil das Hg-Cyanid zu wenig dissociiert ist, um sich mit Rhodaniden umzusetzen, u. selbst gegen h. konz. Salpetersäure so beständig ist,

daſs es nicht in das Nitrat übergeführt werden kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 5201—17. 7/6. [20/5.] Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. B.) STELZNER.

G. W. Chlopin, *Ein neues Reagens auf Ozon.* Der von der A. G. für Anilinfabrikation in Berlin hergestellte Teerfarbstoff *Ursol D* ist ein sehr empfindliches Reagens auf Ozon. In eine alkoh. Lsg. des Ursols mittlerere Konzentration taucht man Streifen gewöhnlichen Filtrierpapiers, läſst sie trocknen und feuchtet sie für den Vers. mit W. an. Ozon giebt dem Ursolpapier eine blaue Färbung, welche je nach der Menge des vorhandenen Ozons und der Dauer seiner Einw. von Violett in Dunkelblau übergeht. H_2O_2 und CO_2 wirken auf Ursolpapier nicht ein. Durch N_2O_3, Brom oder Chlor nimmt es zuerst eine bläulich grüne Farbe an, welche bald in Gelb übergeht. Das Ursolpapier, das vor jedem Vers. frisch zu bereiten ist, ist ein empfindlicheres Reagens auf Ozon als das SCHÖNBEIN'sche Jodkaliumsstärkepapier und für Demonstrationen besonders geeignet. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **5**. 504—5. 1/6. Hygienisches Institut der Kais. Univ. zu Jurjew.) WOY.

Utz, *Beiträge zur Halphen'schen Reaktion auf Baumwollsamenöl. Baumwollsamenöl* verliert nicht erst bei 200—250° C., sondern bereits bei mehrstündigem Erhitzen auf 170—180° C. allmählich seine Reaktionsfähigkeit gegen das HALPHEN'sche Reagens. Da sich derartig erhitzte Öle kaum in der Farbe, gar nicht im Geruch u. Geschmack von den unerhitzten Ölen unterscheiden und sich mittels der BECCHI'- oder HALPHEN'schen Rk. nicht mehr nachweisen lassen, so werden sie zweifelsohne zu Speisezwecken verwandt. Viele derartige Fälschungen werden dem Nachweis entgehen, zumal viele Chemiker bei ihren Unterss. die BÖMER'sche Phytosterin(acetat-) probe erst vornehmen, wenn die HALPHEN'sche Rk. positiv ausgefallen. Bei längerem Erhitzen von Baumwollsamenöl mit Brotkrumen auf 150° C. wird das Öl etwas heller, die HALPHEN'sche Rk. je nach der Dauer des Erhitzens um so schwächer, ohne vollständig zu versagen. — *Sesamöl* gab nach achttägigem Stehen auf dem Wasserbade nicht mehr die BAUDOUIN'sche Rk., während Baumwollsamenöl selbst nach 14-tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade u. nach etwa achttägiger Behandlung mit Tierkohle den die HALPHEN'sche Rk. verursachenden Bestandteil nicht verlor. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 125—26. Juni.) ROTH.

Hans Kreis, *Über eine neue Farbenreaktion des Thiophens.* Schüttelt man eine sehr verd. Lsg. von Thallinbase (Tetrahydro-p-oxychinolinmethyläther) in Bzl. mit Salpetersäure D. 1,4, so wird die Salpetersäure intensiv violett mit der Nüance des Methylvioletts. Die Färbung wird nur durch das im Bzl. enthaltene Thiophen veranlaſst u. tritt noch ein, wenn man Thiophen u. Thallin im Verhältnis von 1 : 100000 in PAe. löst u. mit 2 Volum%ig. Salpetersäure schüttelt. Die Violettfärbung ist nicht beständig, sie wird allmählich rötlich u. schlieſslich gelb. Auf Zusatz von W. verschwindet sie sofort, weshalb Salpetersäure der angegebenen Konz. zu nehmen ist. Methylthiophenhaltiges Toluol giebt ein reines Blau. Bei der BELLIER'schen Probe der Reinheitsprüfung von Olivenöl (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 217; C. **99**. II. 453), bei welcher man das zu untersuchende Öl mit gleichen Raumteilen einer k. gesättigten Lsg. von Resorcin in Bzl. u. salpetrigsäurefreier Salpetersäure (1,38) schüttelt, wobei reines Olivenöl sich nicht verändert, während Sesamöl, Erdnuſsöl, Baumwollsamenöl, Mohnöl, Nuſsöl, Leinöl, auch Mandelöl, Pfirsichkernöl u. Ricinusöl intensive, aber rasch vorübergehende Violettfärbungen geben, ist jedoch Thiophen nicht im Spiele.

Die mitgeteilte Thiophenrk. ist ebenso gut geeignet zum Nachweise kleinster Mengen von Thallin, dagegen hat sich die Erwartung, es möchten auch andere Alkaloide, mit thiophenhaltigem Bzl. u. Salpetersäure D. 1,4 geschüttelt, bemerkenswerte Farbenerscheinungen zeigen, nicht bestätigt. (Chem.-Ztg. **26**. 523. 11/6. Basel.) WOY.

J. J. A. **Wijs**, *Die Jodzahlbestimmung mittels Jodmonochlorid-Eisessiglösung und die damit erzielten Ergebnisse.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der über seine Jodzahlbestimmungsmethode mit Jodmonochlorid-Eg.-Lsg. (C. **99**. I. 1226) erschienenen Arbeiten. Seine Methode ist verschieden beurteilt worden. Die mit 99%ig. Eg. bereitete Lsg. ist von grofser Haltbarkeit, sobald ganz reiner, namentlich alkoholfreier Eg. genommen wird. Bei Beurteilung, ob die Lsg. ihren Titer verändert hat, ist auf die Aufbewahrungstemperatur oder auf Temperaturunterschiede bei der Titerstellung zu achten, da für 25 ccm Lsg. 1° C. eine Abweichung von $\pm$ 0,06 ccm $^1/_{10}$ n. Thiosulfatlsg. verursacht. Bei Bereitung der Lsg. aus käuflichem Jodtrichlorid u. Jod löst man 9 g Jodtrichlorid in 1 l Eg., bestimmt von 5 ccm den Titer nach Zugabe von Jodkaliumlsg. u. W. u. löst so viel fein zerriebenes Jod in der Jodtrichloridlsg., dafs der Titer, auf gleiche Weise bestimmt, ein klein wenig mehr als $1^1/_2$ mal so grofs wird. Oder die Bereitung erfolgt nach Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 750; C. **98**. I. 1242 aus Jodlsg. in Eg. u. Chlor. Statt Chlf. nimmt Vf. Tetrachlorkohlenstoff. Der anzuwendende Jodüberschufs soll derartig sein, dafs von 100 Teilen des zugesetzten Halogens nur 30 Teile zur Addition verbraucht werden. Bei einer Temperatur von 18—22° soll die Einwirkungsdauer für feste Fette u. Öle mit niedriger Jodzahl wenigstens 15 Minuten, für Öle mit höherer Jodzahl länger, für Leinöl eine Stunde sein. Für Temperaturdifferenzen ist eine Korrektur anzubringen.

Vf. hat (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 5; C. **99**. I. 391) gezeigt, dafs mit seiner neuen Lsg. Jodzahlen erzielt werden, die mit den nach dem richtig ausgeführten Hübl'schen Verf. gefundenen genügend übereinstimmen. Lewkowitsch, Marshall u. Welmans bestätigen dieses. Kreis dagegen (Schweiz. Wchschr. Pharm. **39**. 214) fand höhere Werte. Vf. erklärt dieses damit, dafs bei dem vereinbarten Verf. des Vereines schweizerischer Chemiker, bei welchem nur der Endtiter der frisch gemischten Hübl'schen Lsg. berücksichtigt wird, entschieden zu niedrige Zahlen gefunden werden. Der Titerrückgang beim eigentlichen Vers. ist bedeutend kleiner, als beim blinden Vers. Für die Gröfse des Titerrückganges ist allgemein die Qualität des verwendeten A. von sehr grofsem Einflufs, wie Vf. an verschiedenen Alkoholsorten erweist.

Der absolute Wert der mittels Jodmonochlorid-Eg. erhaltenen Jodzahlen stimmt bei ungesättigten Fettsäuren mit nur einer Doppelbindung mit der Theorie überein. Für die stärker ungesättigten Säuren fehlt noch der Beweis. Da diese aber langsamer addieren, Substitution aber weder bei der Hübl'schen, noch bei Vf.'s Lsg. stattfindet, so kann man in Ölen mit hoher Jodzahl nur zu niedrige, nie zu hohe Jodzahlen finden. Deshalb sind auch bei Leinöl die mit Jodmonochlorid-Eg. gefundenen Zahlen, die bis 202,5 gehen, gar nicht wegen ihrer Gröfse zu verwerfen. Die mit der neuen Lsg. gefundenen Jodzahlen des Leinöls ergaben eine deutliche Beziehung zur D. Eine gleiche Beziehung hat Vf. neuerdings auch bei Sesamöl u. Leberthran gefunden. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **5**. 497—504. 1/6. [März.] Delft-Holland.) Woy.

S. R. **Trotman** u. H. **Peters**, *Die Analyse von Leberthranen für Gerbzwecke.* Vff. beobachteten beim Mischen von Talg mit einer gewissen Sorte Leberthran die B. einer harzartigen, verseifbaren, hauptsächlich aus Oxysäuren bestehenden Substanz. Thrane, aus denen sich diese Verb., ein Oxydationsprod., bildet, sind für die Sämischgerberei nicht mehr verwendbar. Bei einer Bestimmung der Oxysäuren nach der Jean'schen Methode wurden 8,8% in dem betreffenden Öle gefunden, während für die Sämischgerberei geeignete Leberthrane nicht mehr als ca. 2% an Oxysäuren enthalten. Da die Jean'sche Methode der Bestimmung der Oxysäuren schwer ausführbar ist, haben Vff. die folgende, für die Beurteilung der Leberthrane geeignete Methode ausgearbeitet.

0,5—1 g Öl werden in einer ca. 400 ccm fassenden Flasche mit 150 ccm W. u. 25 ccm n. Permanganatlsg. versetzt, durch kräftiges Schütteln möglichst gleichmäfsig gemischt u. unter häufigem, kräftigem Schütteln 2 Stunden lang stehen gelassen. Dann werden 250 ccm vom Nd. abfiltriert u. 50 ccm des Filtrates mit n. Ferrosulfatlsg. zurücktitriert. Ein blinder Vers. wird gleichzeitig ausgeführt. Aus der Differenz der beiden Titrationen ergiebt sich die Menge des zur Oxydation des Öles verbrauchten Permanganats. Die für 1 g Öl verbrauchten Kubikzentimeter n. $KMnO_4$ nennen Vff. Oxydationszahl. Leberthrane, deren Oxydationszahl höher als 30 ist, sind für Gerbzwecke ungeeignet. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 693. 31/5. [30/4.*] Nottingham.) ALEXANDER.

A. Cardoso-Pereira, *Über den Verunreinigungskoeffizienten der Branntweine.* Vf. hat 27 Branntweine portugiesischen Ursprungs analysiert u. bei 9 derselben sehr niedrige, zwischen 0,1483 u. 0,2822 liegende Verunreinigungskoeffizienten gefunden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 555—56. 5/6.) HENLE.

A. Wangerin und **D. Vorländer**, *Die Titration des Indigos mit Hydrosulfit.* Die *Bestimmungsmethode des Indigos* durch Titration mit Hydrosulfitlsg. ist von BERNTHSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 2277. 2283) einer Prüfung unterworfen und später von der Bad. Anilin- u. Sodafabrik weiter ausgearbeitet u. in einer Broschüre (1900) empfohlen worden. Nach diesen Vorschriften werden zwar Vorkehrungen getroffen, um den Zutritt des Sauerstoffs während des Titrierens möglichst zu verhindern, aber der im W. gelöste Sauerstoff wird dabei nicht berücksichtigt; man mufs deshalb, wie es auch in der Broschüre gefordert wird, stets annähernd gleiche Mengen Indigo unter den gleichen Bedingungen bestimmen. Diese Bedingungen wird man aber im allgemeinen nicht einhalten können. In den meisten Fällen sind die Konzentrationen der zu vergleichenden Indigolsgg. sehr verschieden; man erhält alsdann vollkommen unrichtige Werte, da der im W. gelöste Sauerstoff sich um so mehr bemerkbar macht, je verdünnter die Indigolsg. ist. Die Vff. haben nun diese Fehlerquelle auf einfache Weise dadurch beseitigt, dafs sie die dem Sauerstoffgehalt entsprechende Menge Hydrosulfitlsg. bestimmen und in Abzug bringen. Mit dieser Korrektur ist das Titrationsverf. von der Konzentration der Indigolsgg. unabhängig und für alle Fälle anwendbar. — Bezüglich der Ausführung des Verf. mufs auf das Original verwiesen werden. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **1**. 281—89. 1/6. Halle. Univ.-Lab.) PRAGER.

Herbert C. Reed, *Analyse von Gerbmaterialien: Filtrierpapiere und lösliche Substanz.* Von der Association of Official Agricultural Chemists ist für die Bestimmung der löslichen Substanz in Gerbmaterialen die folgende Methode angenommen worden: „Doppelt gefaltetes Filtrierpapier (SCHLEICHER & SCHÜLL No. 590, 15 cm) ist zu verwenden. Zu 2 g Kaolin werden 75 ccm Gerblösung hinzugefügt, gerührt, 15 Minuten stehen gelassen u. so weit als möglich dekantiert. Dann werden weitere 75 ccm Lsg. zugegeben, auf das Filter gegossen u. dieses gefüllt gehalten. Die ersten 150 ccm Filtrat werden verworfen, die nächsten 100 ccm eingedampft u. getrocknet. Verdampfung während der Filtration mufs vermieden werden.“

Vf. hat unter Einhaltung der A. O. A. C.-Methode eine gröfsere Anzahl Filtrierpapiere untersucht. S. & S. No. 590 einfach gefaltet giebt gleichmäfsigere u. der Theorie entsprechendere Resultate, als irgend ein anderes der untersuchten Papiere. Gewisse Extrakte geben sowohl bei doppelten, als auch bei einfach gefalteten Papieren flockige Filtrate, wenn das Filter während der Filtration nicht gefüllt gehalten wird. Bei Anwendung von 2 g Kaolin, entsprechend der A. O. A. C.-Methode, werden immer klare Filtrate erhalten. Vf. empfiehlt die allgemeine Annahme der A. O. A. C.-Methode u. die Verwendung von einfach gefaltetem Filtrierpapier S. & S. No. 590. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 691—92. 31/5. [25/4.*] New-York.) ALEXANDER.

Wilh. Thörner, *Probenahme von Holzstoff und ähnlichen Stoffen.* Vf. entgegnet auf die Erwiderung von FALCK (Z. öffent. Ch. 8. 153; C. **1902**. I. 1341), daſs das Zerpflücken der entnommenen Proben sehr schnell von statten geht u. dann die zerpflückten Holzstoffe sofort in die bereits im Laboratorium gewogenen, luftdicht schlieſsenden Cylinder gebracht werden. Bei der FALCK'schen Probenahme ist das Wägen auf einer nicht bekannten Wage der Fabrik unangenehm. Auch kann beim Transport u. beim Ein- u. Auspacken ein Verlust von Holzstoff eintreten. Übrigens hält Vf. derartig kleine Fehler bei der Abwägung so groſsen Mengen Holzstoff, wie vorgeschlagen, für ganz bedeutungslos für das Endergebnis. (Z. öffent. Ch. **8**. 183—84. 30/5. [7/5.] Osnabrück.) WOY.

E. G. Clayton, *Die technische Untersuchung von Leim.* Vf. erörtert die bei der Unters. von Leim in Betracht kommenden Faktoren. — I. Farbe, Durchsichtigkeit oder Undurchsichtigkeit geben keine Anhaltspunkte für die Beurteilung von Leim. Luftblasen sollen möglichst ganz fehlen, u. der Geruch soll möglichst schwach u. süſslich sein. — II. Chemische Zusammensetzung. Analytische Befunde sind im allgemeinen weniger maſsgebend, als die Ergebnisse der physikalischen Unters. Der Wassergehalt schwankt zwischen 10,5 u. 18,5%. Der Aschengehalt ist sehr verschieden u. giebt an sich kein Kriterium für die Qualität ab. Er soll in der Regel 3,5% nicht übersteigen. Aus dem Verhältnisse der löslichen Salze zu den unlöslichen, der Schmelzbarkeit oder Unschmelzbarkeit, der Rk. der Asche u. aus der An- oder Abwesenheit von Chloriden u. Phosphaten können Schlüsse auf die Herkunft des Leimes gezogen werden. Knochenleim giebt in der Regel eine phosphathaltige, schmelzbare u. neutrale Asche, der teurere Gewebeleim eine unschmelzbare, alkal. Asche. Die STELLING'sche Probe (Bestimmung der nicht gelatinierenden Anteile durch Fällung der Leimlösung mit A., Filtrieren, Eindampfen eines Teiles des Filtrates und Wägen des getrockneten Rückstandes) ist die vergleichsweise beste chemische Probe. Hohe Resultate deuten auf minderwertige Qualitäten hin. — III. Physikalische Proben. Die folgenden Methoden werden eingehender besprochen u. durch eine Reihe von Beispielen erläutert. 1. SCHOTTERMANN's Tauchprobe (Bestimmung der Wassermengen, die in verschiedenen Zeitintervallen u. bei verschiedenen Temperaturen von in Wasser gelegtem Leim absorbiert werden). 2. Hygrometrische Probe (Bestimmung der aus feuchter Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Mengen W.). 3. Bestimmung des Verlaufes des Trocknens von Leimgallerten und des Einflusses der Temperatur auf denselben. 4. FELS'sche Probe (Viskosität von Leimlsgg.). 5. Bestimmung der Zeit, in welcher auf Glasplatten ausgebreitete Schichten von Leimlsgg. oberflächlich erstarren, bezw. vollständig erhärten. 6. Bestimmung der Konsistenz u. Tragfähigkeit von Gallerten.

Vf. schlieſst aus seinen Resultaten, daſs nur aus dem Ergebnis einer Reihe verschiedener Proben einwandsfreie Schlüsse auf die Qualität des Leims gezogen werden können. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 670—75. 31/5. [10/3.*]. London.) ALEXANDER.

Clifford Richardson, *Die Bestimmung von Paraffin in Petroleumrückständen, in Asphaltölen und in mit Paraffinölen verflüssigten Asphalten.* Die Methode von HOLDE zur Bestimmung von Paraffin in den Destillaten der Paraffinöle (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **14**. 211; C. **97**. I. 443) ist auf Rückstände, Asphaltöle oder Gemische von Asphalt und Paraffinrückständen nicht anwendbar, da diese Substanzen auſser dem Paraffin noch andere in Ätheralkohol unl. Verbb. enthalten. Vf. empfiehlt für solche Fälle die folgende Modifikation der HOLDE'schen Methode.

Je nach dem Gehalte an Paraffin werden 1,2 oder mehr Gramm der zu untersuchenden Substanz in einem Erlenmeyerkolben mit 100 ccm 88° Benzin übergossen und über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wird am nächsten Morgen durch einen

GOOCH'schen Tiegel dekantiert und der Rückstand mit Benzin ausgewaschen. Die Benzinlsg. wird in einem Schütteltrichter wiederholt mit H_2SO_4 (D. 1,84) geschüttelt, bis eine neue Menge S. nur noch schwach gefärbt wird. Die Lsg. wird dann mehrmals mit W., mit verd. Sodalsg. und wieder mit W. gewaschen. In dem nach dem Verdunsten des Benzins verbleibenden Rückst. wird das Paraffin nach der HOLDE'schen Methode bestimmt. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 690—91. 31/5. [25/4.*] New-York.)

ALEXANDER.

J. **Freundlich**, *Vereinfachte Probenahme zur Rauchgasanalyse.* Der vom Vf. zur raschen Probeentnahme von Rauchgasen benutzte App. besteht aus einer 110 ccm fassenden, graduierten, an ihrem oberen und unteren Ende durch je einen Glashahn c und d verschliefsbaren Gasbürette, die oben einen trichterförmigen Aufsatz C trägt. Dieser Aufsatz ist durch einen doppelt durchbohrten Gummi- oder Korkstopfen verschlossen, der zwei an ihrem unteren Ende mit dem Stopfen abschneidende Röhren, eine gebogene und eine gerade, trägt. Die gebogene Röhre steht durch einen Gummischlauch mit Quetschhahn a mit dem in den Rauchgaskanal eingedichteten Glasrohr in Verb., das gerade Rohr führt ins Freie und trägt ein durch Quetschhahn b verschliefsbares, kurzes Schlauchstück. Die Bürette steht unten durch einen Gummischlauch mit einer tubulierten, mit W. gefüllten Flasche B in Verb. — Man saugt durch gleichzeitiges Öffnen des Quetschhahnes a und Senken von B das Rauchgas in die Bürette, schliefst dann a, öffnet b und hebt B, wodurch die erste, zur Unters. noch nicht geeignete Gasprobe wieder aus der Bürette herausgedrückt wird. Man wiederholt das Ansaugen eventuell noch zweimal, schliefst dann c und d, wenn sich etwa 100 ccm Rauchgas in der Bürette befinden, entfernt den Stopfen von C, giefst W. in den Aufsatz und bringt durch Einfliefsenlassen des W. durch den oberen Hahn c der Bürette das Gas unter n. Druck. Bei geschlossenem Hahn c und geöffnetem Hahn d senkt man B jetzt so stark, dafs das Gas sich von 100 auf 110 ccm ausdehnt, schliefst d, entfernt den Schlauch und läfst aus einem untergestellten Gefäfs konz. Kalilauge zwecks CO_2-Bestimmung durch d in die Bürette eintreten. (Österr. Chemiker-Ztg. **5**. 217—18. 15/5.)

DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

H. **Mennicke**, *Elektrochemische Entzinnung der Weifsblechabfälle mit Ätznatronlösung.* Eine bedeutende Industrie befafst sich mit der Wiedergewinnung des Zinns aus Zinnblechschnitzeln (Weifsblechabfälle mit einem Zinngehalt von 2—3,5%), und zwar wird dasselbe nach dem „Stannatverfahren" mit Hilfe von Kalilauge elektrolytisch niedergeschlagen. Während sich (bei 70° als Temperaturoptimum) an der Anode als „totes Kapital" Alkalistannat bildet, scheidet sich an der Kathode metallisches Zinn ab. Die Kalilauge (10%ig oder darunter) wird allmählich verdorben, nicht nur durch die Absorption von CO_2 aus der Luft und die B. von Stannat, sondern auch durch mancherlei Verunreinigungen der Blechschnitzel, wodurch einerseits ein polarisierender Einflufs hervorgerufen, andererseits die Beschaffenheit des niedergeschlagenen Zinns in ungünstigem Sinne verändert wird. — Bezüglich der merkantilen und der rein technischen Angaben, insbesondere über die zweckmäfsigste Gestaltung des Prozesses, sei auf das Original verwiesen. (Wird fortgesetzt.) (Z. f. Elektrochemie **8**. 315—20. 27/5. Hattersheim.)

BÖTTGER.

H. **Mennicke**, *Elektrochemische Entzinnung der Weifsblechabfälle.* (Forts. zu vorstehendem Ref.) Vf. beschreibt in ausführlicher Weise die Regeneration des beim Stannatprozefs verunreinigten Elektrolyten durch die Entfernung von CO_2 u. Zinnoxyd. Zu diesem Zweck wird die Lauge in der Wärme zunächst völlig mit CO_2

gesättigt, wobei sich Zinnoxydhydrat in nahezu quantitativer Ausbeute niederschlägt; durch Kochen mit Kalk erhält man aus dem Filtrat in bekannter Weise Natronlauge zurück. Das Zinnoxydhydrat ist, wenn annähernd rein, für keramische Zwecke gut geeignet, während stärker verunreinigtes Material zweckmäfsig zu metallischem Zinn verhüttet wird. Unter den Beimengungen spielen Blei und Eisen (aus Plumbaten, Ferraten, Ferriten, die durch Na_2CO_3 zersetzt werden) die Hauptrolle. Da chloridhaltige Elektrolyte reicher an Fe und Pb sind, so ist der von BORCHERS empfohlene Zusatz von NaCl zu verwerfen. Harze, Lacke und Fette (als Seifen vorhanden) können aus der verdorbenen Lauge gröfstenteils durch Abkühlung auf 10° abgeschieden werden. Die Rentabilität des Regenerationsverfahrens zeigt Vf. auf Grund detaillierter Angaben und Berechnungen.

Hinsichtlich des erhaltenen *Zinnoxydhydrats* wird hervorgehoben, dafs die Zus. desselben sehr stark wechselt. Vf. unterscheidet freies und chemisch gebundenes W., welch' letzteres als Hydratwasser und Krystallwasser vorhanden sein kann. Die Wasserabgabe beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei 70° kann dem Anschein nach die Menge des freien W. ermittelt werden, während das letzte Hydratwasser erst beim Glühen in der Gebläseflamme austritt. Bestimmte Temperaturgrenzen für die einzelnen Existenzformen des W. im Zinnoxydhydrat lassen sich nicht angeben; ebenso läfst sich nur ausnahmsweise die Zus. eines Präparates durch eine bestimmte Formel (z. B. H_2SnO_3) ausdrücken. Sicher ist, dafs bei dem beschriebenen Verf. nicht nur (oder überhaupt nicht) Metazinnsäure ausfällt, und dafs die Oxydhydrate sich sehr leicht anhydrisieren. (Z. f. Elektrochemie **8**. 358—70. 5/6. Hattersheim.)

BÖTTGER.

J. A. Bradburn, *Verbesserungsfähige Teile des Ammoniak-Sodaprozesses.* Beim Ammoniak-Sodaprozefs werden nur ca. $^2/_3$ des Salzgehaltes der Soole ausgenützt. Die vom Vf. erörterten Vorschläge zu ergiebigerer Produktion beziehen sich besonders auf die Darst. höher prozentiger Kohlensäuregase und die Reinigung der Soole. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 689—90. 31/5. [25/4.*] New-York.) ALEXANDER.

Paul Rohland, *Über die Plastizität der Thone.* Die Plastizität der Thone will der Vf. durch die Annahme deuten, dafs die Thone mit W. kolloidale Lsgg. bilden. (Z. anorg. Ch. **31**. 158—60. 16/5.) BODLÄNDER.

Em. Lecocq, *Über Martinschlacken.* Der Phosphorsäuregehalt wechselt von 1—12%, je nach dem Ausgangsmaterial. Vf. teilt 10 Analysen von Martinschlacken mittleren Phosphorsäuregehaltes mit. Die Schlacken enthielten hiernach 22,0—31,7% SiO_2, 1,3—6,3% P_2O_5, 6,6—15,1% FeO, 0,14—7,3% Al_2O_3, 9,9—16,8% MnO, 30,7—38,5% CaO, 5,7—13,0% MgO. Damit die Herstellung phosphorsäurehaltiger Martinschlacken lohnend wird, mufs ihr Gehalt mindestens 6% P_2O_5 betragen. Erfahrungsgemäfs finden aber Schlacken mit weniger als 10% P_2O_5 keine Abnehmer, es sei denn zur Vermischung mit hochprozentiger Ware. (Bulletin de l'Association belge des Chimistes **16**. 104—6. Februar.) WOY.

Eug. Prost u. **Eug. Lecocq**, *Über das Rösten fluorhaltiger Blenden.* Fluorhaltige Zinkblenden werden allgemein von der Verhüttung ausgeschlossen, sobald gleichzeitig Schwefelsäure gewonnen werden soll. Aber auch im Falle, dafs nur der Röstrückstand verhüttet werden soll, gilt Fluor als höchst nachteilig, da es die Muffeln stark beschädigt. Vff. haben experimentell festzustellen gesucht, in welcher Weise das Fluor sich beim Rösten der Blenden verflüchtigt. Sie fanden, dafs die Menge der gleichzeitig vorhandenen SiO_2 auf die Höhe des Fluorverlustes von erheblichem, aber nicht entscheidendem Einflufs ist. Nur ein Teil des Fluors geht als SiF_4 fort, ein anderer Teil anscheinend auch als HF. Der Grad der Zerkleinerung, resp. die Innigkeit der Mischung mit SiO_2, spielt ebenfalls eine wichtige Rolle. Mit

reinem PbO, ZnO u. Fe_2O_3 erhitzt, wird Flufsspat nicht zersetzt. Der Fluorverlust betrug 31—100%. (Bulletin de l'Association belge des Chimistes **16**. 99—104. Februar. [Juli 1901]. Université de Liège.) Woy.

Josef Rieder, *Elektrolytisch erzeugtes Schwefelkupfer*. Gelegentlich eines galvanoplastischen Vers., bei welchem eine leitend gemachte Schwefelmatrize an einem Kupferdraht in ein schwach saures Kupferbad tauchte, hat Vf. beobachtet, dafs sich der Draht aufgelöst und der Schwefel an der Befestigungsstelle in eine blauschwarze M., offenbar eine Schwefelkupferverb., verwandelt hatte. Planmäfsig in dieser Richtung angestellte Verss. ergaben dasselbe Resultat. Die Verb. leitet die Elektrizität sehr gut, bröckelt jedoch leicht ab und zers. sich in H_2SO_4 unter B. von H_2S. Ihre Entstehung ist nach dem Vf. wahrscheinlich nicht ein rein chemischer, sondern ein elektrochemischer Prozefs. Bei analogen Verss. mit Eisen zeigte sich an der Berührungsstelle von Fe und S eine kleine Menge schwarzen Pulvers, jedenfalls eine Verb. beider, aber der Vorgang pflanzte sich hier nicht fort. — Grauer, vulkanisierter Gummi, mit Kupferdraht umwickelt und als Kathode in ein $CuSO_4$-Bad gehängt, erhält von der Berührungsstelle ausgehend eine schwarze Färbung — möglicherweise ein Hinweis auf eine Methode, alten Kautschuk durch elektrolytische Abtrennung des Schwefels von neuem verwertbar zu machen. — Theoretisch besteht vielleicht ein Zusammenhang zwischen der beschriebenen B. von Schwefelkupfer und der Thatsache, dafs sich Schwefel bei manchen galvanischen Elementen als Depolarisationsmittel (durch B. von H_2S) wirksam erweist. — Am Schlusse wird eine galvanische Kette: Zn — NH_4Cl und etwas $ZnCl_2$ — elektrolytisch präpariertes Schwefelkupfer — angegeben. (Z. f. Elektrochemie **8**. 370—73. 5/6. [10/5.] Genf.) Böttger.

P. Mumme, *Hefewäsche mit schwefligsaurem Kalk*. Vf. empfiehlt zur Vermeidung der Blasengärung, dem ersten Hefenwasser, also kurz nach dem Sieben, Calciumsulfit zuzusetzen, und zwar auf eine 250 l fassende Wanne 2 l von dem Präparat. Die Gärung mit dieser Hefe zeigte keine abnormen Erscheinungen. (Wchschr. Brauerei **19**. 295. 23/5. Braunschweig.) Proskauer.

E. C. Kayser, *Zur Verwertung des Paranitranilinrots auf Küpenblau*. Das zum Ätzen von Küpenblau dienende, ganz oder zum Teil aus Zinnober bestehende Rot ist eine der kostspieligsten im modernen Zeugdruck verwendeten Farben. Als Ersatz bemühte man sich besonders, das auf der Faser gebildete, aus diazotiertem p-Nitranilin und β-Naphtol entstehende *p-Nitranilinrot* zu verwenden. Vf. unterzieht die zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Verfahren einer kritischen Besprechung. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **1**. 258—64. 15/5.) Prager.

Ad. Baeyer, *Geschichte der Indigosynthese*. (Chem. News **85**. 243—46. — C. **1901**. I. 896.) Böttger.

Ch. Coffignier, *Über die Löslichkeit einiger weicher Harze*. Über die Löslichkeit der weichen Harze finden sich in der Litteratur zahlreiche einander widersprechende Angaben. Da die Frage für die Firnisfabrikation von grofser Bedeutung ist, so hat Vf. die Löslichkeit einiger Harze in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Weise bestimmt, dafs er einmal 10 g Harz in einem Soxhlet'schen App. 5 Stdn. lang extrahierte, ein zweites Mal 10 g des Harzes mit 50 ccm Lösungsmittel 1 Stde. am Rückflufskühler zum Sieden erhitzte; in beiden Fällen wurde das ungel. gebliebene mit 100 ccm des angewandten Lösungsmittels ausgewaschen. Untersucht wurden *Dammar*, *Sandarak* u. *Mastix*; bezüglich der Einzelergebnisse mufs auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 549—55. 5/6.) Henle.

R. A. Reiss, *Verwendung von Harn zum Entwickeln der photographischen Platte*.

Mit K_2CO_3 alkal. gemachter Harn vermag die photographische Platte zu entwickeln; diese Thatsache besitzt, obgleich brauchbare Negative bei ausschliefslicher Verwendung von Harn nicht zu erzielen sind, doch neben theoretischem auch insofern ein praktisches Interesse, als es sich zuweilen empfehlen wird, zum Verdünnen des Entwicklers statt Wasser Harn zu benutzen. Das wirksame Agens im Harn ist der Harnstoff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1207–8. 26/5.*) Henle.

J. Merritt Matthews, *Die Einwirkung von Natronlauge auf Wolle.* Vf. hat Unterss. über die Einw. von Natronlauge auf Wolle angestellt, deren Resultate die Angaben von Buntrock (Färberzeitung **9**. 69; C. **98**. I. 810) besonders in bezug auf die Stärke der Lauge und die Zeitdauer der Einw. bestätigen. Aufserdem fand Vf., dafs durch die Natronlauge der Wolle Schwefel entzogen wird, und zwar wurden bei der zur Unters. dienenden Wolle 84,5% des Gesamtschwefelgehaltes von der Lauge aufgenommen. Die Zellenstruktur der Faser bleibt trotzdem erhalten. Ein Teil des Schwefels bleibt in der Faser. Daraus schliefst Vf., dafs Wolle den Schwefel in zwei Formen von verschiedener Bindungsintensität enthält. Für diese Auffassung spricht auch der Umstand, dafs mit der Herkunft und Qualität der Wolle deren Schwefelgehalt schwankt. Abgesehen von der Extraktion von Schwefel scheint starke Natronlauge keine bemerkenswerte Einw. auf die chemische Zus. der Faser auszuüben. Dagegen werden beträchtliche physikalische Änderungen hervorgerufen. Die äufsere Schicht der Faser wird hart und durchscheinend und bekommt einen hohen Glanz. Die Stärke der Faser nimmt bedeutend zu. Der bessernde Einflufs der Lauge tritt stärker bei geringeren, als bei feineren Qualitäten hervor. Gegen Farbstoffe zeigt mercerisierte Wolle ebenfalls ein verändertes Verhalten. Sie wird im gleichen Bade durch geringere Mengen Farbstoff schneller gleich intensiv gefärbt, als unbehandelte Wolle. Die Ersparnis an Farbstoff und Zeit ist bei basischen Farbstoffen am geringsten und am gröfsten bei Beizenfarbstoffen, während saure und substantive Farbstoffe in der Mitte stehen. In Bezug auf Wasch- und Lichtechtheit der verschiedenen Farbstoffe konnten keine wesentlichen Differenzen konstatiert werden. — Ammoniak wird bei der Einw. von NaOH auf Wolle nicht entwickelt, und beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphtol zeigt mercerisierte Wolle ein analoges Verhalten, wie unbehandelte Wolle. Eine Aminogruppe wird demnach nicht abgespalten, was leicht der Fall sein könnte, wenn Wolle, wie jetzt allgemein angenommen wird, eine Aminosäure ist. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 685—87. 31/5. [25/4.*] New-York.) Alexander.

Ed. Donath u. **B. M. Margosches**, *Beitrag zur Unterscheidung der Kohlenstoff- und Kohlenarten.* Seitdem die verschiedensten Kohlenstoff- u. Kohlenarten die Grundlage der wichtigsten Industrie, der Herst. von Licht u. Elektrodenkohlen, sind, ist ihre Unterscheidung von grofser technischer Bedeutung, ohne dafs bisher befriedigende Methoden zu ihrer Charakterisierung vorlägen. Vff. geben eine Zusammenstellung der bisher auf diesem Gebiete vorliegenden Litteratur, insbesondere der Arbeiten von Moissan, Berthelot, Luzi, u. berichten sodann über die vorläufigen Ergebnisse ihrer eigenen Verss. Studiert wurde das Verhalten verschiedenster Kohlenstoff- u. Kohlenproben gegen konz. Salpetersäure D. 1,40, gegen ein Gemisch dieser u. konz. Schwefelsäure D. 1,843, gegen alkal. Kaliumpermanganatlsg., gegen bromierte Lauge, Natriumsulfatschmelze, anhaltendes Kochen mit konz. Schwefelsäure, bei der Graphitsäureb. nach Brodie, der Luzi'schen Rk, der trockenen Dest.

In einigen Fällen ist eine Unterscheidung analytisch ausführbar. Anthracitzusatz zu Graphit erweist sich durch das Entstehen einer mehr oder minder gefärbten Lsg. beim Kochen mit Salpetersäure durch die B. von Oxalsäure, wenn auch nur in sehr geringer Menge, bei der Behandlung mit alkal. Permanganatlsg. Der Nachweis von

Holzkohle neben Koks ist durch das Eintreten der roten Färbung beim Kochen mit Salpetersäure erbracht. Retortenkohle läfst sich vom natürlichen oder künstlichen Graphit durch den Nichteintritt der BRODIE'schen Graphitsäurerk. unterscheiden. Für die Zumischung von Kokspulver zu Retortenkohle giebt der Aschengehalt, bezw. der relativ hohe Gehalt an Sulfaten in der Asche einen Anhalt. Die Unterscheidung von elektrischem u. natürlichem Graphit kann auf Grund der angegebenen Rkk. nicht entschieden werden, u. dürften hierbei die physikalischen Eigenschaften von charakteristischer Bedeutung sein. (Chem. Ind. **25**. 226—31. 15/5. Lab. für chemische Technologie an der K. K. techn. Hochschule in Brünn.) WOY.

Robert Job und **J. B. Young**, *Arsengehalt pennsylvanischer Anthracite.* Vff. haben nach der von LING und NEWLAND (J. of the federated Inst. of Brewing **7**. 315; C. **1901**. II. 1133) empfohlenen Methode einige pennsylvanische Anthracite auf ihren Arsengehalt hin untersucht. Nur in einer der Proben wurde As gefunden, und zwar 0,0003%. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 693. 31/5. [25/4.*] New-York.) ALEXANDER.

Raymond Ross und **J. P. Leather**, *Die Konstitution der Gasöle.* Bei der Verwendung von Borneo-Solaröl in einer für russisches Solaröl eingerichteten Anlage zur Erzeugung von carburiertem Wassergas zeigten sich wesentliche Differenzen in dem Verhältnis der gebildeten Gasmenge zur Menge des erhaltenen Teers. Da eine oberflächliche Untersuchung der beiden Öle auf wesentliche Verschiedenheiten in der chemischen Zus. schliefsen liefs, haben Vff. die vier für den Handel hauptsächlich in Betracht kommenden Solaröle — russisches, amerikanisches, Borneo- u. Texas-Öl — einer eingehenden Unters. unterzogen. Die Unterss. erstreckten sich nach den folgenden Richtungen hin: 1. Fraktionierte Dest., 2. Mengenverhältnisse, 3. D.D., 4. Refraktionsindex, 5. Bromabsorption der einzelnen Fraktionen, 6. Unters. des Verlaufs bei der Vergasung der einzelnen Öle, 7. Analyse und D. des erhaltenen Gases. Die Resultate sind tabellarisch und teilweise graphisch zusammengestellt. Aus denselben folgern die Vff.: Amerikanisches Solaröl enthält wahrscheinlich Paraffine und Olefine in annähernd gleichen Mengen und nur eine sehr kleine Menge cyklischer Verbb. — Russisches Solaröl wird als hauptsächlich aus Paraffinen bestehend angesehen. Olefine und Naphtene sind in demselben in vergleichsweise geringer Menge vorhanden, und zwar überwiegen die ersteren. — Borneo-Solaröl besteht fast ganz aus Naphtenen und Olefinen, Paraffine finden sich besonders in den höheren Fraktionen nur in sehr geringer Menge. Der Gehalt an Olefinen dagegen wächst mit den Kpp. der Fraktionen. — Texas-Solaröl steht in bezug auf den Gehalt an Naphtenen zwischen russischem und Borneo-Öl, enthält aber beträchtlich gröfsere Mengen Paraffine und eignet sich deshalb bedeutend besser für die Darst. von Gas. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 676—81. 31/5. [2/5.*] Manchester.) ALEXANDER.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölfabrikation im Jahre 1901.* (Forts. v. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 98; C. **1902**. I. 1379.) Zur Besprechung gelangen Neuerscheinungen betreffend: a) Petroleumfabrikation u. b) Rückstände, Schmieröle, Paraffin. (Fortsetzung folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 120—24. Juni.) ROTH.

A. Ragosine, *Über Schmierölfabrikation in Baku.* Unter Bezugnahme auf die Aufsätze von BERG: „Die technisch wirtschaftlichen Verhältnisse in der Schmierölfabrikation zu Baku“ (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **8**. 8. 10. 70. 119. 139), u. von AISINMAN (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 1. 25; C. **1902**. I. 547) weist Vf. auf die Verschiedenheit der Verhältnisse hin, unter denen die grofsen, bezw. kleinen Fabriken in Baku, sowie andererseits in Europa arbeiten. Je nach den äufseren Bedingungen ist es vorteilhafter, eine höhere oder geringere Ausbeute an Schmierölen aus den

Residuen zu gewinnen, da ja in jeder beliebigen Branche der Industrie die Aufgabe der Technik es ist, mit dem Minimum der Ausgaben das Maximum an **wertvollen** Prodd. herzustellen, wobei das Wort Maximum sich immer auf den Handelswert der erzielten Prodd. bezieht. Als „schädliches Vorurteil" bezeichnet Vf. das allgemein üblich gewordene Verf., die **Farbe** eines Maschinenöls auf Kosten der Ausbeute zu verbessern, weil Laien ein Öl für um so reiner halten, je heller es ist. Ein Mineralöl, das frei von SS., von Paraffin u. von Seifen ist, das neutral reagiert, keine fremden Substanzen in sich enthält, den notwendigen Flammpunkt besitzt, die erforderliche Viskosität hat und mit Schwefelsäure raffiniert ist, dürfte auch, ohne intensivere Farbenverbesserung, allen Ansprüchen an ein gutes Mineralöl genügen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 128—30. Juni. Palembang. Sumatra.) ROTH.

V. B. Lewes, *Anwendung von Wassergas bei der Destillation der Steinkohlen.* Vf. berichtet über die auf den Werken der Süd Londongesellschaft im Crystall Palacedistrikt unter der Leitung von SHOUBRIDGE in gröfserem Mafsstabe ausgeführten Verss., in welcher Weise sich durch Einleiten von Wassergas in die Retorten der Destillationsprozefs der Steinkohlen verbessern lasse. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurden die Wertzahlen durch Multiplikation der Gasausbeute mit der Leuchtkraft u. Division durch den Konsum des Brenners berechnet. Es zeigte sich, dafs mit steigenden Mengen Wassergas die Wertzahl sich hob u. bei 40 cbm Wassergas auf 100 cbm Kohlengas ihr Optimum erreichte, darüber hinaus aber wieder fiel. Die Wertzahl stieg von 37287 pro Tonne Kohle (die Wertzahl auf englische Kubikfufs basiert) auf 45730. Das Gas enthielt 50,5% H, 29,4% gesättigte KW-stoffe, 2,8% ungesättigte KW-stoffe, 0,5% CO_2, 14,9% CO, 2,0% N. Die Verringerung der in der Vorlage kondensierten Teermenge ist sehr unbedeutend, während die fraktionierte Dest. keine Änderung der Qualität erkennen läfst, so dafs der Teer seinem Charakter nach mit Steinkohlenteer identisch ist. Die D. u. die Gaswasserausbeute zeigen eine kleine Zunahme. Trotz verminderten Heizwertes auf ca. 4100 bis 4400 Calorien ist das erhaltene Gas für Auerbrenner gleich gut verwendbar. Vf. giebt Tabellen, aus denen die verarbeiteten Mengen, die erhaltenen Ausbeuten etc. genau zu ersehen sind, u. führt eine Rentabilitätsrechnung aus, welche, auf gleiche Wertzahl berechnet, eine Ersparnis von M. 2,17 pro Tonne vergaster Kohle ergiebt. (J. f. Gasbel. **45**. 313—16 u. 329—31. 3/5. u. 10/5. Vortrag auf dem internationalen Ingenieur-Kongrefs in Glasgow 1901.) WOY.

Auer von Welsbach, *Geschichte der Erfindung des Gasglühlichtes.* Der Vf. giebt eine Darst. des Entwickelungsganges seiner Erfindung, die mit der Beobachtung der Leuchtkraft der seltenen Erden 1880 begann. Weitere Stadien sind: die Entdeckung, dafs Baumwolle, mit einer Lsg. dieser Erden getränkt, beim Glühen ein Skelett zurückläfst, ferner langwierige und ziemlich fruchtlose Verss. mit Lanthan und mit La-Mg-, sowie La-Zr-Gemischen, endlich die Beobachtung, dafs die an sich geringe Leuchtkraft des Thoriums durch Beimengung von wenig Cer sehr stark erhöht wird. — Vf. vermutet, dafs für das lebhafte Glühen die Existenz zweier unschmelzbarer Oxyde in „molekularer Mischung" erforderlich sei, wovon das eine unverändert in der Flamme besteht, während das andere durch die Flammengase abwechselnd (mehrere millionenmal in der Sekunde) reduziert und oxydiert wird; hiermit wäre ein entsprechender rascher Wechsel von Trennung und Vereinigung beider Bestandteile verbunden und so die Bedingung für regelmäfsige Ätherschwingungen gegeben. Nur Körperpaare, die in gewissen Verwandtschaftsbeziehungen stehen, können ein Leuchtgemisch bilden und auch nur in dem Falle, dafs der accessorische Bestandteil in verschiedenen Oxydationsstufen vorkommen kann; Beispiele hierfür sind neben dem Thorium-Cer-Gemisch: Al (als Basis) mit Chrom, Ca und Sr mit Uran. (Chem. News **85**. 254—56. 30/5.; nach J. f. Gasbel. **1901**. 661.) BÖTTGER.

H. C. Aspinwall, *Stabilitätsproben für rauchloses Pulver und Nitroexplosivstoffe.* Vf. bespricht zusammenfassend die bisher für rauchloses Pulver und Nitroexplosivstoffe vorgeschlagenen Stabilitätsproben. (J. Soc. Chem. Ind. **21.** 687—89. 31/5. [25/4.*] New-York.) ALEXANDER.

Bibliographie.

Bersch, J., Lexikon der Farbentechnik. Handbuch der Farbenfabrikation, Färberei, Bleicherei u. Zeugdruckerei. (20 Lieferungen.) Wien 1902. gr. 8. — Liefg. 1. Jede Liefg. Mark 0,50.

Böttger, W., Lehrbuch der qualitativen Analyse auf Grund der Lehre von den Ionen bearbeitet. Leipzig 1902. gr. 8. XII u. 249 SS. mit 3 Tabellen, 1 Spektraltafel u. 10 Holzschnitten. Mark 7.

Fischer, F., Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurteilung, mit Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer und der Flufsverunreinigung. 3., umgearbeitete Auflage. Berlin 1902. gr. 8. VIII u. 482 SS. mit 42 Holzschnitten. Leinenband. Mark 12.

Fresenius, C., Entstehung, Gewinnung, Reinigung und Verwertung des Erdwachses mit kritischer Beleuchtung der bekanntesten Naphtahypothesen. Brüssel 1902. gr. 8. 20 SS. Mark 0,80.

Hofmann. — **Volhard, J.**, und **Fischer, E.**, AUGUST WILHELM V. HOFMANN. Ein Lebensbild, im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft verfafst. Berlin 1902. gr. 8. III u. 284 SS. mit 2 Bildnissen u. Abbildungen. Mark 9.

Jahrbuch für das Eisenhüttenwesen. (Ergänzung zu „Stahl und Eisen".) Bericht über die Fortschritte auf allen Gebieten des Eisenhüttenwesens im Jahre 1900. Im Auftrage des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute bearbeitet von **O. Vogel.** Jahrgang I. Düsseldorf 1902. gr. 8. 480 SS. mit zahlreichen Abbildungen. Leinenband. Mark 10.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von **G. Bodländer, W. Kerp** u. **G. Minunni.** Für 1894. Heft IV. Braunschweig 1902. gr. 8. SS. 961—1280 mit Inhaltsverzeichnis von Abteilung 1 (32 SS.) Mark 10.

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1901. Jahrgang 47 (neue Folge Jahrg. 32). Bearbeitet von **F. Fischer.** Abteilung II: Organischer Teil. Leipzig 1902. gr. 8. XXIV u. 661 SS. mit 59 Abbildungen. Mark 14.

Jahrg. 47, jetzt vollständig, in 2 Abteilungen. 633 u. 685 SS. mit 289 Abbildungen. Mark 28.

Jones, H. C., Elements of physical Chemistry. London 1902. roy. 8. cloth. Mark 17,50.

Ledebur, A., Handbuch der Eisenhüttenkunde. 4., neu bearbeitete Auflage. (In 3 Abteilungen.) Abteil. I: Einführung in die Eisenhüttenkunde. Leipzig 1902. gr. 8. IV u. 381 SS. mit 83 Abbildungen. Mark 12.

Légier, C., Histoire des origines de la fabrication du Sucre en France. Paris 1901. gr. in-8. 926 pg. av. 1 portrait et figures. Mark 10,40.

Lehner, S., Die Kunststeine. Schilderung der Darstellung aller Arten künstlicher Steinmassen, namentlich der Schwemm-, Schlacken-, Cement-, Gips- u. Magnesiasteine, der feuerfesten Steinmassen etc. Wien 1902. 8. VIII und 356 SS. mit 65 Abbildungen. Mark 6.

Oliver, T., Dangerous Trades. Historical, social and legal aspects of Industrial

Occupations as affecting Public Health. London 1902. 8. with numerous illustrations. cloth. Mark 25,70.

Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Herausgegeben von A. J. v. OETTINGEN. Nr. 125: **Mayow, J.**, Untersuchungen über den Salpeter und den salpetrigen Luftgeist (1674), herausgeg. von G. F. DONNAN. 56 SS. mit 1 Portr. und 6 Holzschn. Mark 1.

Ostwald, W., Über Katalyse. Leipzig 1902. 8. Mark 0,60.

Phillips, H. J., Engineering Chemistry. Practical treatise for analytical Chemists, Engineers, Ironfounders, Students etc. 3. edition, enlarged. London 1901. 8. 421 pg. cloth. Mark 10,80.

Rodella, V., La Pratica del laboratorio. Osservazioni ed appunti alla via sistematica per la ricerca delle Basi. Torino 1901. 12. 41 pg.

Rüdorff, F., Grundriſs der Chemie. 12. Auflage, völlig neu bearbeitet von **R. Lüpke.** Berlin 1902. gr. 8. XIV und 532 SS. mit 2 Tafeln (1 in Farbendruck) und 294 Holzschnitten. Mark 5.

Daraus einzeln: Anorganische Chemie. XIV und 446 SS. mit 2 Tafeln (1 in Farbendruck) und 290 Abbildungen. Mark 4,20.

Sachs, F., Notes sur le controle chimique des Sucreries. Bruxelles 1900. 8. 79 pg. Mark 4,80.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 128617 vom 4/10. 1900. [21/6. 1902].

George François Jaubert, Paris, *Verfahren zur Darstellung der Superoxyde der Erdalkali- und Erdmetalle.* Abweichend von dem Verf. der Patentschrift 132706 (vgl. nachstehend) werden die Superoxydhydrate der Erdalkali- und Erdmetalle, insbesondere *Calciumsuperoxydhydrat*, erhalten, wenn man ein Gemisch von Natriumsuperoxyd mit dem Hydrat genannter Metalle zu kleinen Cylindern zusammenpreſst und diese in Eisw. wirft, wodurch sich nach Entw. geringer Mengen Sauerstoffs das Hydrat des Erdalkalisuperoxyds zu etwa 97 $^0/_0$ der theoretischen Ausbeute bildet, das abfiltriert, ausgewaschen u. getrocknet wird. Nebenbei wird eine Lsg. von *Ätznatron* gewonnen, aus der das zur Umsetzung erforderliche Natriumsuperoxydhydrat wieder erhalten werden kann.

Kl. 12i. Nr. 132706 vom 14/6. 1900. [21/6. 1902].

George François Jaubert, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Calciumsuperoxydhydrat.* Man mischt in gleichmolekularen Mengen Natriumsuperoxydhydrat, das z. B. nach dem Verf. gemäſs Patentschrift 120136 (vgl. C. **1901**. I. 1073) dargestellt ist, mit gelöschtem Kalk u. behandelt dann die Mischung mit einer geringen Menge W. Durch Umsetzung des Natriumsuperoxyds in Calciumsuperoxyd erhält man letzteres zu 97 $^0/_0$ der theoretischen Ausbeute, wobei der flüssige Rückstand aus einer starken Lsg. *Ätznatron* besteht, das zur Verminderung der Herstellungskosten beitragen kann.

Die Umsetzung ist fast eine augenblickliche, und es findet bei der gegenseitigen Einw. eine schädliche Entw. von Hitze nicht statt, da die Auflösung des krystallisierten Natriumsuperoxydhydrats Wärme absorbiert. Man kann sich auch vorher das Natrimsuperoxydhydrat darstellen, dasselbe dann in W. auflösen und es zuletzt mit Kalkmilch behandeln. Das Calciumsuperoxydhydrat wird mit Vorteil zum Bleichen von Wolle, Federn und anderen Materialien, sowie zur Oxydation im allgemeinen verwendet.

Kl. 12o. Nr. 132222 vom 31/10. 1900. [23/6. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 73089 vom 25/4. 93.; frühere Zus.-Pat.: 75120. 122466. 127424 und 129027; C. **1902**. I. 1137.)
Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H., Holzminden, *Verfahren zur Darstellung von Jonon.* Die Umwandlung des *Pseudojonons* in *Jonon* wird mit Hilfe oxydierend wirkender SS., wie Salpetersäure oder Chromsäure, in verd. Zustande bewirkt.

Das so dargestellte Jonon besteht stets aus Gemengen von α-Jonon u. β-Jonon, welche nach dem Verf. des Patentes 106512 (C. **1900**. I. 576) zu trennen sind.

Kl. 12o. Nr. 132422 vom 10/3. 1900. [20/6. 1902].
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung der neutralen Ester der Acetylphenylglycin-o-carbonsäure.* Während die *Phenylglycin-o-carbonsäure* nur durch andauerndes Kochen mit AA. und Mineralsäuren in die neutralen Ester überzuführen ist, läfst sich die *Acetylphenylglycin-o carbonsäure* schon beim gelinden Erwärmen und langsam in der Kälte glatt esterifizieren. Führt man die Esterifizierung bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur aus, so wird die Abspaltung der Acetylgruppe vollständig vermieden. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. des *Acetylphenylglycin-o-carbonsäuredimethylesters* und des *Acetylphenylglycin-o-carbonsäurediäthylesters.*

Kl. 12o. Nr. 132605 vom 11/11. 1900. [26/6. 1902].
Henri Kessler, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Fettsäureanhydriden, insbesondere von Essigsäureanhydrid, aus fettsauren Salzen und Chlorschwefel.* Zur Darst. von Fettsäureanhydriden, insbesondere von *Essigsäureanhydrid*, aus fettsauren Salzen und Chlorschwefel erhitzt man das Gemisch des fettsauren Salzes mit Chlorschwefel im Vakuum am Rückflufskühler und destilliert nach beendigter Umsetzung das gebildete Anhydrid im Vakuum ab.

Kl. 12o. Nr. 132802 vom 8/1. 1901. [26/6. 1902].
Charles Moureu, Paris, *Verfahren zur Darstellung von für die Therapie und Parfümerie benutzbaren Ausgangsmaterialien.* Die Natriumverbb. der Acetylen-KW-stoffe Heptin (1) u. Oktin (1) geben beim Behandeln mit Kohlensäure die ensprechenden *Acetylencarbonsäuren* der Reihen C_8 und C_9. Aus *Heptin (1)*, C_7H_{12}, erhält man die *Säure* $C_8H_{12}O_2$, Kp_{20-21}. ca. 148—151°, D^{18}. ca. 0,967; mit Phenylhydrazin giebt die S. eine Verb. $C_{14}H_{20}N_2O_2$, F. 96°. Aus *Oktin (1)* gewinnt man die S. $C_9H_{14}O_2$, Kp_{18-19}. 153—156°, D^0. ca. 0,964.

Durch Einw. von Phosphorpentachlorid entsteht aus der S. $C_8H_{12}O_2$ das Chlorid $C_7H_{11}\cdot CO\cdot Cl$, Kp_{17-18}. ca. 87—91°. Das Chlorid liefert mit o-Toluidin, p-Toluidin, p-Anisidin und α-Naphtylamin folgende Anilide: *o-Toluidid*, F. 59—61°; *p-Toluidid*, F. 67—69°; *p-Anisidid*, F. 43—45°; *α-Naphtalid*, F. 113—115°.

Erhitzt man die Acetylencarbonsäuren einige Stunden mit einem Überschufs von Ätzkali in alkoh. Lsg., verdünnt mit W. und säuert an, so entstehen β-Ketonsäuren; z. B.:

$$C_5H_{11}\cdot C \vdots C\cdot CO\cdot OH + H_2O = C_5H_{11}\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOH.$$

Durch Esterifizieren der so dargestellten *Säure* $C_8H_{14}O_3$ erhält man den Äthylester, Kp_{18-20}. 125—128°, D^0. 0,972, und den Methylester, Kp_{15-16}. ca. 114—117°, D^0. ca. 0,994.

Die Amide, Anilide etc. sollen in der Therapie, die Ester in der Parfümerie verwendet werden. Die Ester erteilen Gemischen von künstlichen Riechstoffen einen feineren, abgerundeten Geruch.

Kl. 12p. Nr. 132322 vom 19/7. 1901. [20/6. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 129031 vom 2/2. 1900; C. **1902**. I. 687.)
Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alkalisalzen der*

durch alkalische Hydrolyse des Caseïns entstehenden Spaltungsprodukte. Das *Caseïn* erfährt bei der Einw. von ätzenden Alkalien eine analoge Spaltung wie Albumin. Die Spaltungsprodd. sind äufserlich von der Protalbin- u. Lysalbinsäure aus Albumin nicht zu unterscheiden, zeichnen sich aber diesen gegenüber durch stärkere Acidität aus, so dafs sie sich mit einer noch gröfseren Menge basischer Elemente zu Salzen zu vereinigen vermögen. Die aus Caseïn dargestellten Verbb. werden als *Caseoprotalbin-* und *Caseolysalbinsäure* bezeichnet.

Während die aus Albumin darstellbare Protalbinsäure in Form ihres Natriumsalzes 2—3 % Na und das lysalbinsaure Salz ungefähr 5 % Na enthält, zeigen die Natriumsalze der beiden SS. aus Caseïn einen Gehalt von 5 % Na, bezw. 13—16 % Na. Durch Erwärmen der Natriumsalze der beiden SS. mit $AgNO_3$ oder $AuCl_3$ und überschüssiger Natronlauge lassen sich hochprozentige Lsgg. von kolloidalem Ag oder Au gewinnen u. nach dem Reinigen durch Dialyse durch Eindampfen in feste Form überführen, ohne dafs die Substanzen dabei ihre Wasserlöslichkeit verlieren. Die neuen Spaltungsprodd. zeigen somit ein gleiches Verhalten, wie diejenigen aus Ei- und Serumalbumin.

Kl. 12p. Nr. 132510 vom 26/10. 1900. [23/6. 1902].

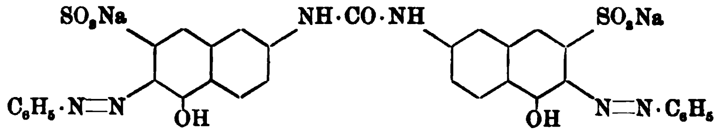
Hermann Stern, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Präparats, das eine Verbindung von Hämoglobintannin mit Pepsinsalzsäure enthält.* Man fällt mit *Pepsinsalzsäure* versetztes *Blut* mit 96 %igem A., dem ca. 10 % *Tannin* zugesetzt wird. Das Präparat enthält neben Serumeiweifstanninverbb. und den Blutsalzen als Hauptbestandteil eine Verb. von *Hämoglobin* mit Pepsinsalzsäure und Tannin. Behandelt man reines Hämoglobin unter Bedingungen, unter denen es nicht aufgespalten wird, mit Pepsinsalzsäure und weiter mit alkoh. Tannin und befreit das erhaltene Prod. durch Waschen mit Alkoholäther völlig von anhaftendem Tannin, so entsteht ein Präparat, das die Komponenten von Pepsinsalzsäure enthält, und welchem letztere durch W. nicht entzogen werden kann, und das sich mit Eisenchlorid sofort schwarz färbt.

Kl. 12q. Nr. 132423 vom 16/5. 1901. [23/6. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von p-Chlor-o-amidophenol-o-sulfosäure* Durch Erhitzen der gemäfs dem franz. Patent 301 530 durch Sulfieren von *p-Dichlorbenzol* erhaltenen *p-Dichlorbenzolmonosulfosäure* mit wss. Alkali unter Druck entsteht die *p-Chlorphenolsulfosäure* (Natronsalz in W. ll., daraus durch Kochsalz als fein krystallinischer Nd., in A. wl., daraus in dünnen, farblosen Blättchen), welche durch Nitrieren in die *Nitro-p-chlorphenolsulfosäure* (Kalisalz: hellgelber krystallinischer Nd.) übergeführt wird, die beim üblichen Reduzieren die p-Chlor-o-amidophenol-o-sulfosäure in glatter u. billiger Weise liefert.

Kl. 22a. Nr. 132511 vom 11/5. 1900. [26/6. 1902].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe aus β-Amidonaphtolsulfosäure.* Das Verf. besteht darin, dafs man auf durch Kombination eines Mol. der Diazoverb. eines Amins (Anilin oder dergleichen) mit 1 Mol. einer solchen β-Amidonaphtolsulfosäure, welche die Amidogruppe nicht in Ortho- oder Metastellung zur Hydroxylgruppe enthält, in alkal. Lsg. dargestellten Azofarbstoffe, *Phosgen* einwirken läfst, wobei 2 Mol. des Monoazofarbstoffs durch die CO-Gruppe verkettet werden. Beschrieben ist die Darst. des Diazofarbstoffs aus dem Monoazofarbstoff, aus Diazobenzolchlorid und *2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure*, u. kommt diesem Diazofarbstoff die folgende Konstitution zu:



Dieser u. die analogen Farbstoffe sind identisch mit jenen des Pat. 122904 (vgl. C. **1901**. II. 520).

Kl. 22a. Nr. 132537 vom 12/8. 1900. [27/6. 1902].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe aus Guanidinderivaten.* Die in den Patentschriften 129417 und 129418 beschriebenen, freie Hydroxylgruppen enthaltenden Guanidinderivate der Naphtalinreihe (vergl. C. **1902**. I. 789 und 790), die dadurch entstehen, dafs die freie Hydroxylgruppen enthaltenden Thioharnstoffe des Patentes 122286 (vergl. C. **1901**. II. 380) mit Ammoniak, fetten oder aromatischen, primären Amidoverbb. unter Zusatz von Schwefelwasserstoff bindenden Mitteln kondensiert werden, vereinigen sich, ebenso wie die ihnen zu Grunde liegenden Thioharnstoffe, mit Diazoverbb. zu ungebeizte Baumwolle direkt färbenden Farbstoffen, und zwar vermögen sie sowohl mit 1 als mit 2 Mol. Diazoverbb. Farbstoffe zu liefern; diejenigen, die z. B. durch Einw. von Amidonaphtolen und deren Derivaten auf die Thioharnstoffe entstanden sind, können sogar mit 3 Mol. von Diazoverbb. zu Farbstoffen vereinigt werden. Diese Farbstoffe sind allgemein durch grofse Verwandtschaft zur Baumwollfaser sowie durch relativ grofse Säureechtheit und schöne klare Nüancen ausgezeichnet. Bei der Herst. von Farbstoffen durch Einw. von mehr als 1 Mol. von Diazoverbb. auf die neuen Substanzen kann man ein und dieselbe oder verschiedene Diazokomponenten verwenden, an Stelle von 2 Mol. einer Monoazoverb. kann selbstverständlich auch 1 Mol. einer Tetrazoverb. Verwendung finden.

Beschrieben sind die Farbstoffe aus einer Anzahl Aminen und analogen Komponenten und aus folgenden Guanidinderivaten: *Dioxydinaphtylguanidindisulfosäure*, erhalten durch Kondensation von Ammoniak mit dem von der 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure sich ableitenden Thioharnstoff, Dioxydinaphtylguanidindisulfosäure, erhalten durch Kondensation von Ammoniak mit dem von der 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure sich ableitenden Thioharnstoff, Dioxydinaphtylguanidindisulfosäure, erhalten durch Kondensation von Ammoniak mit dem von der 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure und der 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure sich ableitenden gemischten Thioharnstoff, Dioxydinaphtylguanidindisulfosäure, erhalten durch Kondensation von Ammoniak mit dem von der 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure und der 1-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure sich ableitenden gemischten Thioharnstoff, *Äthyldioxydinaphtylguanidindisulfosäure*, erhalten durch Kondensation von Äthylamin mit dem von der 2-Amido 5-naphtol-7-sulfosäure sich ableitenden Thioharnstoff, *Phenyldioxydinaphtylguanidindisulfosäure*, erhalten durch Kondensation von Anilin mit dem von der 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure sich ableitenden Thioharnstoff, *p-Tolyldioxydinaphtylguanidindisulfosäure*, erhalten durch Kondensation von p-Toluidin mit dem von der 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure sich ableitenden Thioharnstoff, *Naphtoldioxyguanidintrisulfosäure*, erhalten durch Kondensation von 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure mit dem von der 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure sich ableitenden Thioharnstoff, Naphtoldioxyguanidintrisulfosäure, erhalten durch Kondensation von 1-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure mit dem von der 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure sich ableitenden Thioharnstoff, Naphtoldioxyguanidintrisulfosäure, erhalten durch Kondensation von 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure mit dem von der 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure sich ableitenden Thioharnstoff, Naphtoldioxyguanidintrisulfosäure, erhalten durch Kondensation von 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure mit dem von der 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure sich ableitenden Thioharnstoff.

Kl. 22b. Nr. 132066 vom 23/6. 1901. [4/6. 1902.]

Basler Chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung seifenechter Phtaleïnfarbstoffe.* Seifenechte Phtaleïnfarbstoffe (*Rhodaminester*) werden direkt erhalten, wenn man *Diäthyl-* oder *Dimethylamidooxybenzoylbenzoësäurealkylester* mit *o-Amido p-kresol* ($CH_3 : NH_2 : OH = 1 : 2 : 4$) in einer Mischung von Schwefelsäure u. Methylschwefelsäure (Schwefelsäuremonohydrat + Holzgeist) auf über 100° erwärmt.

Kl. 22b. Nr. 132116 vom 12/10. 1901. [2/6. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 131365 vom 5/7. 1901; vgl. C. **1902**. I. 1288.)
Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Akridinreihe.* Die Metadiamine des Verf. des Hauptpatents lassen sich nun auch mit gleichem Effekt durch andere aromatische Basen, insbesondere Anilin, o- und p-Toluidin, Xylidin, Mono- und Dialkylanilin, Monoalkyl-o-toluidin ersetzen. Das Verf. ist sonst genau dasjenige des Hauptpatents.

Kl. 22b. Nr. 132622 vom 7/5. 1901. [17/6. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 131873 vom 28/6. 1900; vgl. C. **1902**. I. 1248.)
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung blauer, sauer färbender Farbstoffe der β-Methylanthrachinonreihe.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, dafs man die Sulfierung der Kondensationsprodd. aus *Monohalogenmonoamido-β-methylanthrachinon* und aromatischen Aminen, anstatt wie im Hauptpatent mit gelinde sulfierend wirkenden, hier mit energischer sulfierenden Mitteln, insbesondere mit rauchender Schwefelsäure, zweckmäfsig unter Zusatz von Borsäure, so lange fortsetzt, bis die erhaltenen Prodd. Wolle in rein grünlichblauen, auch bei künstlicher Behandlung blau bleibenden Tönen anfärben. Hierdurch unterscheiden sich die neuen Sulfosäuren von denen des Hauptpatents, welche rötlichblaue Nüancen ergeben.

Kl. 22d. Nr. 131874 vom 12/5. 1901. [30/5. 1902].
Wilhelm Epstein, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung brauner schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe.* Das Verf. des Pat. 126165 (vergl. C. **1901**. II. 1375) wird dahin abgeändert, dafs diejenigen Nitroprodd. des tertiären Benzidine, welche man erhält, wenn man in die schwefelsaure Lsg. der Basen eine vier Molekülen (statt zwei Molekülen gemäfs dem Hauptpatent) entsprechende Menge Salpeter einträgt, mit Schwefel u. Schwefelalkalien erhitzt werden. Je nach dem Mengenverhältnis der Bestandteile der Schmelze ändert sich die Nüance des Brauns. Das Braun fällt um so dunkler aus, je gröfser die Menge des Schwefelnatriums ist im Verhältnis zur angewandten Schwefelmenge.

Kl. 22d. Nr. 132212 vom 14/12. 98. [9/6. 1902].
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Überführung von Indophenolen in schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe.* Indophenole, welche sich von p-Amidophenol und dessen Substitutionsprodd. einerseits und von aromatischen Amido- und Phenolderivaten mit unbesetzter Parastellung andererseits ableiten, werden in schwefelhaltige Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle dunkelblau bis schwarz anfärben, durch Behandlung mit Alkalisulfiden und Schwefel bei Temperaturen über 100° C. übergeführt. Besonders geeignet sind hierzu die Indophenole, welche durch gemeinsame Oxydation von p-Amidophenol mit m-Toluylendiamin, m-Phenylendiamin, Phenol, m-Kresol, α-Naphtol, Salicylsäure, α-Oxynaphtoësäure, α-Naphtylamin, α-Naphtylaminsulfosäure, und zwar 1,2- und 1,6-, m-Amidophenol, Dimethyl-m-amidophenol, und von p-Amido-o-kresol mit m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin entstehen.

Kl. 22d. Nr. 132424 vom 13/3. 1900. [13/6. 1902].
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen in reiner Form.* Zu Schwefelfarbstoffen in reiner, d. h. krystallinischer Form gelangt man, wenn man die p-Oxydialphylaminderivate in alkoholischer Lösung mit Alkalipolysulfiden, bezw. Schwefel und Schwefelnatrium unter Druck erhitzt. Das Verf. eignet sich im allgemeinen zur Erzeugung solcher Sulfinfarbstoffe, die ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften nach als die Sulfhydrate, bezw. Disulfide geschwefelter Indophenole aufzufassen sind. Diese Farbkörper sind in A., verd. Schwefelsäure, Natronlauge und Essig so gut wie unlöslich,

werden nur ausnahmsweise direkt als wasserlösliche Alkalisalze gewonnen, gehen dagegen bei der Behandlung mit Schwefelnatriumlaugen in solche über und färben in dieser Form ungebeizte Baumwolle aus kochsalzhaltigem Bade an.

Kl. 22e. Nr. 132266 vom 16/5. 1901. [12/6. 1902].

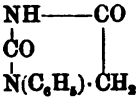
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten des Indigos.* Behandelt man Indoxyl unter geeigneten Bedingungen, z. B. bei Ggw. eines neutralen oder sauren Lösungsmittels, so lange mit Brom, bis eine Probe ergiebt, dafs kein Indoxyl mehr vorhanden ist, so erhält man als Reaktionsprod. ein Bromindoxyl; dieses bildet einen gelben, in W. und SS. unl., bezw. kaum l. Körper. Hierbei tritt offenbar sowohl im Pyrrol- wie im Benzolkern eine Substitution ein. Dieses Bromindoxyl nun spaltet leicht Bromwasserstoff ab und geht dabei in einen bromsubstituierten Indigo über. Während aber für die Überführung von Indoxyl in gewöhnlichen Indigo ein Oxydationsmittel, wie Sauerstoff etc., erforderlich ist, findet die Umwandlung von Bromindoxyl in *Bromindigo* schon ohne Anwesenheit eines oxydierenden Mittels statt, und zwar läfst sich die Umwandlung durch eine Reihe verschiedener Mittel, insbesondere durch organische Basen, wie Pyridin, Anilin etc., aber auch durch schwach alkalisch wirkende Salze, wie Natriumacetat, in wss. oder alkoh. Lsg. bewirken. Auch durch Erhitzen des Bromindoxyls mit W. auf höhere Temperaturen oder mit verd. Mineralsäuren, allmählich sogar schon bei längerem Stehen der Verb. in feuchtem Zustand erfolgt die Abspaltung von Bromwasserstoff. Überdies aber können die zur Überführung von Indoxyl in Indigo gebräuchlichen, gleichzeitig oxydierenden Mittel, wie Alkali bei Ggw. von Luft oder Eisenchlorid, auch hier zur Anwendung gelangen. Bei der B. des neuen Bromindigofarbstoffs treten vermutlich unter dem Einflufs der genannten Verbb. zwei Moleküle Bromindoxyl derart zusammen, dafs Brom des einen Pyrrolkerns mit Wasserstoff des anderen als Bromwasserstoff austritt. Selbstredend liefert das Bromindoxyl unter Zusammentritt zweier gleicher Mol. einen symmetrischen, in beiden Benzolkernen substituierten Bromindigo. Andererseits gelangt man zu einem nur in einem Benzolkern bromsubstituierten Indigo, bezw. zu dessen Leukoverb, wenn man ein Mol. Bromindoxyl mit einem Mol. Indoxyl vereinigt, indem man z. B. in die alkal. Lsg. eines molekularen Gemisches beider Körper Sauerstoff einleitet. Die so erhaltenen bromierten Indigos bilden blaue, metallglänzende Pulver, welche mit tiefvioletten Dämpfen sublimieren und sich vom gewöhnlichen Indigo durch ihren Bromgehalt, sowie durch eine violettere Nüance unterscheiden.

Kl. 22e. Nr. 132405 vom 17/4. 1901. [12/6. 1902].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indigo.* In gleicher Weise wie nach Patent 130629 (vgl. C. **1902.** I. 1084) Indol mittels aktivierten Sauerstoffs in Indigo übergeführt wird, geschieht dies auch gemäfs vorliegender Erfindung mittels der *Sulfomonopersäure* (**Caro**'sche S., Ber. Dtsch. chem. Ges. **33.** 1569 u. 2480 u. Pat. 105857; vgl. C. **1900.** I. 445).

Kl. 22e. Nr. 132477 vom 25/8. 1901. [14/6. 1902].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Indigo und dessen Homologen aus α-Arylhydantoinen.* Das *α-Phenylhydantoin* (*α-Phenylglykolylharnstoff*) (s. nebenstehende Formel) liefert beim Erhitzen mit ätzenden Alkalien oder *Alkaliamiden* oder mit Gemengen dieser Körper orangegelbe Schmelzen, welche, in W. aufgelöst, unter der Einw. des Luftsauerstoffs Indigo abscheiden. Die Einw. der Ätzalkalien erfolgt bei Temperaturen von etwa 230 bis 280°, die der Alkaliamide bereits bei niederen Temperaturen, etwa beim F. des Natriumamids (125°), rasch und vollkommen jedoch bei



etwa 200°. Da die Einw. des Natriumamids auf das *α*-Phenylhydantoin äufserst heftig ist, so empfiehlt es sich, sie durch Zusatz von Ätzalkalien zu mildern. Verschmilzt man an Stelle des *α*-Phenylhydantoins dessen Homologe, z. B. das *α-o-Tolyl-* oder das *α-p-Tolylhydantoin* mit Ätzalkalien, Alkaliamiden oder mit Gemengen dieser Körper, so erhält man die bekannten homologen Indigos.

Kl. 23a. Nr. 131965 vom 14/6. 1901. [12/6. 1902].

Heine & Co., Leipzig, *Verfahren zur Verwertung von Abfallblüten.* Die immerhin noch erhebliche Mengen Riechstoffe enthaltenden, zur Enfleurage, bezw. Maceration bereits benutzten Blumenblüten werden der Dest. mit Wasserdampf unterworfen. Hierbei scheidet sich auf dem Kondenswasser ein wertvolle Riechstoffe nicht enthaltendes Öl ab, während aus dem davon getrennten Kondenswasser durch Ausschütteln mit Äther, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Bzl., Chlf., die in den Blüten bei der Enfleurage etc. verbliebenen Duftstoffe gewonnen werden können. Nach diesem Verf. gelingt es, noch erhebliche Mengen Duftstoffe aus den enfleurierten Jasminblüten, Cassie, Orange, Rose, Tuberose, Veilchen etc. zu gewinnen.

Kl. 23a. Nr. 132425 vom 5/3. 99. [21/6. 1902].

Heine & Co., Leipzig, *Verfahren zur Darstellung von künstlichem Jasminblütenöl.* Ein dem Geruch des natürlichen und sehr teueren Jasminblütenöl, welches als Hauptbestandteile der Quantität nach) Benzylacetat enthält, sehr nahe kommende Komposition wird durch Mischen von *Benzylacetat* mit *Linalylacetat*, *Linalool* und *Benzylalkohol* erhalten.

Kl. 23d. Nr. 132223 vom 23/2. 1900. [17/6. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 126446 vom 3/10. 99.; vergl. C. **1902**. I. 155.)

Paul Magnier, Pierre Armand Brangier u. **Charles Tipier**, Paris, *Verfahren zur Behandlung von Fettkörpern zwecks Umwandlung der Ölsäure in feste Fettsäuren.* Das Verf. des Hauptpatentes wird dahin abgeändert, dafs man die Mischung der Schwefelsäure mit den im flüssigen Zustande befindlichen Fettkörpern statt in der Kälte jetzt bei ca. 80° vornimmt und dabei die Schwefelsäure in kleinen Portionen zusetzt. Es soll damit eine weitgehende Ersparnis an Schwefelsäure erzielt werden. Im übrigen wird das Verf. nach den Angaben des Hauptpatentes durchgeführt.

Kl. 28a. Nr. 132224 vom 29/6. 1901. [16/6. 1902].

Max König, Brünn, *Verfahren zur Gewinnung von Gerbstoffextrakten aus Sulfitcelluloselaugen.* Um vor der Konzentration der Laugen im Vakuum eine energische Entfärbung derselben zu bewirken, wird die in demselben vorhandene freie und gebundene schweflige S. und Essigsäure benutzt, um die B. von *hydroschwefliger Säure* herbeizuführen. Zu dem Zwecke wird eine zur Überführung der vorhandenen schwefligen S. in hydroschweflige S. genügende Menge *Zinkstaub* zugesetzt u. hierauf allmählich so viel Schwefelsäure oder einer anderen stärkeren S. wie Phosphorsäure, Oxalsäure oder dergleichen hinzugefügt, als zum Freimachen der gebundenen schwefligen Säure und Essigsäure erforderlich ist. Alsdann wird längere Zeit, etwa 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur, event. unter Kühlung, damit die Temperatur nicht über 30° steigt, gerührt. Die von Gips befreiten Laugen werden sodann im Vakuum, unter wiederholter Abtrennung des weiterhin sich ausscheidenden Gipses, bis zur gewünschten Endkonzentration eingedickt.

Kl. 38h. Nr. 129003a vom 11/4. 99. [2/6. 1902].

D. H. Straschun, Warschau, *Verfahren zum Imprägnieren von Holz.* Bei Neudruck der Patentschrift (vgl. C. **1902**. I. 612) sind einige Abänderungen bewirkt,

und zwar beziehen sich dieselben auf die Entfernung des Imprägnierungsmittels in der Weise, daſs genau wie bei Beginn der Imprägnierung der Behälter luftleer gepumpt wird, u. zwar darf der Luftdruck ebenfalls nicht mehr als 0,01 Atm. betragen. Bei dieser Evakuierung verflüchtigen sich die flüssigen Bestandteile des Imprägnierungsmittels u. es bleiben die das Holz konservierenden Salze allein in diesem zurück.

Kl. 40a. Nr. 131415 vom 18/12. 1900. [9/6. 1902].

Hans Albert Frasch, Hamilton (Canada), *Verfahren zur elektrolytischen Metallgewinnung aus Erzen.* Der Metallgehalt des als Anode dienenden Erzes wird durch die elektrolytische Zerlegung einer als Elektrolyt dienenden Salzlsg. in eine metallische Chloridlsg. übergeführt, welche, nachdem sie durch ein- oder mehrmaliges Durchlaufen der Anodenräume einer Reihe von Bädern genügend konz. ist, in die Kathodenräume derselben Bäderreihe gehoben wird. In dem alkal. Elektrolyt derselben scheidet sich zuerst das am wenigsten elektrisch positive Metall, und in den nachfolgenden Bädern scheiden sich die übrigen Metalle im Verhältnis ihrer mehr oder weniger ausgeprägten positiv elektrischen Eigenschaften der Reihe nach aus. Hierbei wird in dem durch eine neutrale Schicht vom Elektrolyt des Kathodenraumes getrennten Anodenelektrolyt so viel neues Metallsalz gebildet, wie sich in dem zugehörigen Kathodenelektrolyt als reines Metall ausscheidet, und somit eine ununterbrochene Ergänzung des Anodenelektrolyts gebildet.

Kl. 40a. Nr. 132138 vom 23/3. 1900. [9/6. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 124886 vom 18/7. 99.; vgl. C. **1901**. II. 1031.)

The Intractable Ore Treatment Company, lim., London, *Verhüttung von Arsen, Antimon und Tellur haltenden Schwefelerzen.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daſs das mit Kohle vermengte Erz unter Luftabschluſs zunächst auf eine Temperatur erhitzt wird, bei welcher nur Arsentrisulfid, nicht aber Antimontrisulfid übergeht, u. erst nach Verflüchtigung des gesamten Arsens (oder des gröſsten Teiles desselben) die Temperatur so weit gesteigert wird, daſs auch das Antimon als Trisulfid (nebst allenfalls vorhandenem Tellur) verflüchtigt wird, zum Zwecke, das Arsentrisulfid gesondert vom Antimontrisulfid auffangen zu können.

Kl. 40a. Nr. 132409 vom 21/4. 1901. [11/6. 1902].

Hermann Pape u. Wilhelm Witter, Hamburg, *Verfahren zur Abröstung von fein zerkleinertem Sulfiderz.* Die Abröstung geschieht in einem mit vorgewärmter Luft beschickten Verbrennungsraum, in welchen die zu verarbeitenden Sulfiderze in fein zerkleinertem Zustande eingespeist werden, und welcher teils durch die Verbrennung des im Erz enthaltenen Schwefels, teils durch Wärmezufuhr aus anderen Wärmequellen so heiſs gehalten wird, daſs die Gangart des Erzes im Verbrennungsraume schmilzt u. zusammensintert u. sich gegen die nach Verbrennung des Schwefels gebildeten Metalloxyde indifferent verhält. Durch Vereinigung der einzelnen, in der Schwebe sich befindenden kleinen Kügelchen von geschmolzener Gangart, tropft dieselbe nach kurzem, im Verbrennungsraum zurückgelegten Wege auf den Herd des Ofens nieder, während die flüchtigen Bestandteile des Erzes, die sich in der hohen Temperatur nicht zusammenzuballen vermögen, zusammen mit den Röstgasen den Ofen verlassen. Der Verbrennungsraum wird bei der Durchführung des Verf. so heiſs gehalten, daſs alle flüchtigen Bestandteile des Erzes, bei gleichzeitiger Verschlackung der, entweder an u. für sich oder mit Hilfe eines Fluſsmittels, schmelz- u. verschlackbaren Gangart des Erzes, in einem von der Oxydationszone des Schwefels getrennten Raum aufgefangen werden. Von dem Verf. des Pat. 131886 (vgl. C. **1902**. I. 1430) unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daſs nach letzterem eine vollständige Trennung der Metalle von der Gangart erzielt wird.

Kl. 49f. Nr. 131159 vom 13/4. 1901. [30/5. 1902].

Christen Phillip Sörensen, Kopenhagen, *Verfahren zum Löten von Aluminium.* Die zu lötenden Stücke werden in irgend einer Weise bis auf etwa 300° angewärmt, dann mit konz. Natronlauge oder dergl. gebeizt u. sorgfältig in W. oder einer anderen geeigneten Fl. gewaschen, worauf das Löten der wieder kalt gewordenen Stücke in der üblichen Weise vorgenommen wird, ohne daſs hierzu Borax, Lötwasser oder dergl. zur Verwendung kommt. Als Lot verwendet man mit Vorteil ein Weichlot oder ein aus Zinn-, Zink- u. Messingfeilspänen hergestelltes Schlaglot. Das Löten kann erst längere Zeit (Monate) nach der Vorbehandlung erfolgen.

Kl. 57b. Nr. 132421 vom 22/11. 99. [13/6. 1902].

H. Lüttke, Hamburg-Uhlenhorst, *Verfahren zur Herstellung von goldhaltigen, selbsttonenden Emulsionen für Chlorsilber-Auskopierpapiere.* Den gebräuchlichen Bindemitteln für das lichtempfindliche Silbersalz werden chlorfreie Goldverbb., wie *Aurylsulfat*, $AuOHSO_4$, *Aurinitrat* (*Aurinitratsalpetersäure*, $Au(NO_3)_3HNO_3 + 3H_2O$), sowie deren Doppelsalze mit Alkalien u. alkal. Erden, wie *Lithiumaurinitrat, Lithiumaurylsulfat*, zugefügt, u. zwar geschieht der Zusatz der Goldverbb. zur Silbernitratgelatine- oder Kollodiumemulsion vor der Chlorierung mittels des bekannten Zusatzes von Chloriden (Calcium-, Lithium- oder Ammoniumchlorid).

Kl. 80b. Nr 132698 vom 18/5. 1901. [26/6. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 128253 vom 13/5. 1900; vgl. C. **1902**. I. 448.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Imprägnieren von aus Asbestfasern und dergl. hergestellten Gegenständen mittels organischer Siliciumverbindungen.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daſs man an Stelle der daselbst genannten Siliciumester direkt die bei der Herst. der Ester aus den benutzten Verbb. entstehenden Gemische (Ester u. Halogenverbb., z. B. Halogenwasserstoff) verwendet.

Kl. 89c. Nr. 131875 vom 8/8. 1901. [21/6. 1902].

Albert Nodon u. Joseph Pietton, Paris, *Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften durch Elektrolyse und Mangansuperoxyd.* Um die elektrolytische Wirkung, welche bei der elektrolytischen Reinigung von Zuckersäften bekanntlich darin besteht, daſs die l. organischen Stoffe der Zuckersäfte durch starke Oxydation in unl. Form übergeführt werden, zu erhöhen, erhält der mit Kalk versetzte Zuckersaft einen Zusatz von Mangansuperoxyd, welches gewissermaſsen die B. des Sauerstoffs an der Anode u. die Verb. desselben mit den organischen u. anorganischen Nichtzuckerstoffen vermittelt. Die Elektrolyse erfolgt unter Verwendung unangreifbarer Elektroden aus 80% Blei u. 20% Aluminium. Mangansuperoxyd u. Kalk werden im Zuckersaft durch ein Rührwerk in Suspension erhalten. Um eine möglichst innige Mischung des Mangansuperoxyds mit dem Kalk herbeizuführen, kann man die Mischung zweckmäſsig vorher auf einen der Zersetzungstemperatur des Mangansuperoxyds nahen Hitzegrad bringen. Es bildet sich alsdann zwischen den beiden Substanzen eine Art Verb. (Calciummanganat?), welche man für den beschriebenen elektrolytischen Prozeſs sehr vorteilhaft anwenden kann. Ferner kann man zu gleichem Zwecke die aus der Blei-Antimonlegierung bestehende Anode mit einer Schicht Mangansuperoxyd bedecken, indem man sie in einer konz. Lsg. von Mangansulfat elektrolytisch behandelt.

Schluſs der Redaktion: den 23. Juni 1902.

Klasse:

in Eisen, Thomasschlacke und Schlackenmehl haltendes Kalkpulver. Wilhelm G. Sieverts, Völklingen. 25/5. 1901.

8k. Sch. 17814. **Gewebe**, Verfahren zur Herstellung bunter Effekte auf — durch Fixieren von Naphtoldämpfen auf vorgedruckte Stoffe und nachträgliche Entwickelung in Diazolösungen. Camille Schoen und Etienne Schweitzer, Mülhausen i. Els. 5/10. 1901.

12i. G. 15877. **Salpetersäuredämpfe**, Kondensationsapparat für — oder andere Gase und Dämpfe. Oskar Guttmann, London. 10/7. 1901.

12n. W. 17874. **Chlorzinklaugen**, Verfahren zur Herstellung von —. Wesenfeld, Dicke & Co., Langerfeld bei Barmen-Rittershausen. 3/7. 1901.

22a. F. 13758. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung substantiver — für Baumwolle aus Thioharnstoffen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 30/1. 1901.

22b. F. 15682. **Auramine**, Verfahren zur Darstellung von alkylierten und aralkylierten —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 26/11. 1901.

22b. G. 16691. **Akridinfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel. 12/3. 1902.

22d. B. 30414. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, substantiven —; Zusatz zum Patent 112298. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 18/11. 1901.

22d. C. 10620. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von bronze- bis dunkelbraunen substantiven —. Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel. 19/8. 1902.

40a. P. 13127. **Nickelerze**, Verfahren zum Auslaugen armer sulfidischer —. Camillo Perron, Rom. 28/11. 1901.

40b. R. 16015. **Aluminium**, Verfahren zur Erhöhung der Zähigkeit, Dichte und Festigkeit des —; Zus. z. Pat. 131517. Walter Rübel, Berlin. 31/10. 1901.

48a. L. 16600. **Metallniederschläge**, Verfahren zur Herstellung von — durch Kontakt. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen. 17/12. 1901.

48a. R. 14515. **Bleischrot**, Verfahren —, mit einem Mantel aus hartem Metall zu versehen. Erben des verstorbenen Dr. W. Reuling, Berlin. 30/7. 1900.

78c. R. 14074. **Sprengstoff**, Verfahren zur Herstellung eines — aus chlor- oder überchlorsaurem Kali und gepulverten Nitrokohlenwasserstoffen. Erben des verstorbenen Dr. W. Reuling, Berlin. 3/8. 1900.

78c. R. 15289. **Sprengstoffe**, Verfahren zur Herstellung von — aus salpetersauren Salzen und styphninsaurem Ammoniak. Erben des verstorbenen Dr. W. Reuling, Berlin. 4/8. 1901.

89c. W. 18402. **Zuckerhaltige Lösungen**, Verfahren zur elektrolytischen Reinigung — unter Zusatz leicht angreifbarer basischer Blei- oder Zinkverbindungen. Dr. Alexander Kollrepp, Berlin und Dr. A. Wohl, Charlottenburg. 16/11. 1901.

89k. Z. 3293. **Stärke**, Verfahren zur Herstellung löslicher — mittels flüchtiger organischer Säure. H. Zwieger Nachf., Inh. Louis Blumer, Zwickau i. S. 20/6. 1901.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die **60 mm breite Petitzeile** 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Soeben erschien in Sonderausgabe aus den »Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft«:

August Wilhelm von Hofmann.

Ein Lebensbild,

im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft

verfasst von

Jacob Volhard und Emil Fischer.

284 Seiten in -8 mit 2 Bildnissen in Photogravüre und mit Abbildungen im Text.

Preis 9 Mark.

Soeben erschien:

General-Register über die fünf Jahrgänge 1897 bis 1901

des

„Chemischen Centralblatts“

(10 Bände: 1897 I bis 1901 II)

(Autoren- und Sach-Register; Register der Patentnummern),

bearbeitet von

Dr. Rudolf Arendt.

1 Band in Lex. 8°. 1297 Seiten (zweispaltig). Preis **45 Mark.**

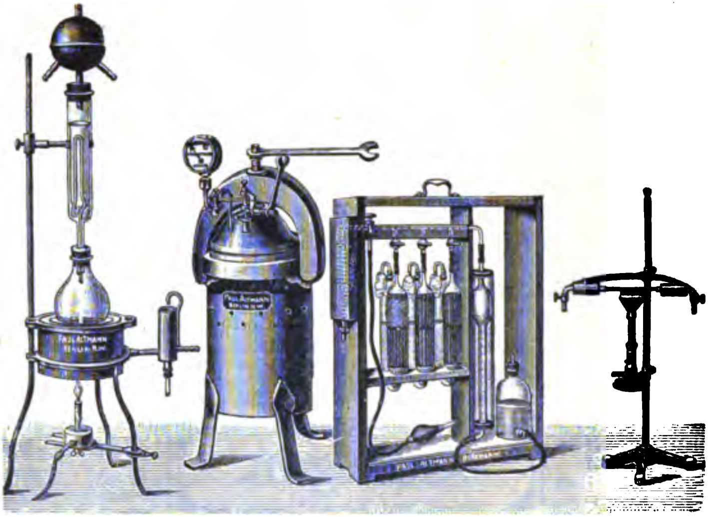
Berlin NW., Carlstr. 11. **R. Friedländer & Sohn.**

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Patentanwalts-Bureau

A. Kuhnt & R. Deissler

BERLIN N.W. 6.

Gegr. 1878

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 *M.*

R. Friedländer & Sohn in **Berlin,** NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Theil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 8. 1902. Bd. II.
S. 177—236.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BÖTTGER in Leipzig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Dr. FAHRENHORST in Berlin. — Prof. Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Leipzig. — Dr. HENLE in Hattenheim. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Berlin. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. v. SODEN in Leipzig. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Henry E. Armstrong, Klassifikation der Elemente 177. — Max Roloff, Die Theorie der elektrolytischen Dissociation 177. — Friedrich Kohlrausch, Über die Temperaturkoeffizienten der Ionen im Wasser, insbesondere über ein die einwertigen Elemente umfassendes Gesetz 177. — Henry E. Armstrong, Chemische Veränderung etc. der Gase 177. — P. W. Robertson, Atomige und molekulare Schmelzwärme 178. — Alexander Findlay, Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Berechnung von Löslichkeiten und Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen etc. 178. — F. Kohlrausch u. H. von Steinwehr, Weitere Unterss. über das Leitvermögen von Elektrolyten aus einwertigen Ionen in wässeriger Lösung 178. — Alexius Batschinski, Studien zur Kenntnis der Abhängigkeit der Viskosität der flüssigen Körper von der Temperatur etc. 180. — Meyer Wilderman, Über die chemische Dynamik etc. 181. — Emanuel Goldberg, Zur Kinetik photochemischer Reaktionen etc. 181. — A. A. Noyes und G. V. Sammet, Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung verschiedener Typen von katalytischen Wirkungen 181.

Anorganische Chemie. Henry E. Armstrong und T. Martin Lowry, Überschwefelsäure 182. — W. H. Sodeau, Die Zersetzung von Chloraten 182. — S. Tanatar, Katalyse des Hydrazins 183. — E. G. Clayton, Über Phosphorsesquisulfid etc. 183. — C. A. West, Experimente über Phosphortetroxyd 184. — Camille Matignon, Anhydrische Chloride des Samariums etc. 184. — Bouzat, Kupferoxydammoniak 184.

Organische Chemie. Ferdinand Henrich, Zur Geschichte der Natur der Radikale 185. — Giacomo Ponzio, Reduktion primärer Dinitrokohlenwasserstoffe etc. 185. — Gouy, Elektrokapillare Eigenschaften organischer Basen 186. — O. Doebner, Über die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe etc. 186. — G. Favrel, Einwirkung von Monochloracetessigester etc. 187. — V. Paolini, Über die α-Oxyglutarsäure etc. 187. — T. S. Patterson, Der Einfluß von Lösungsmitteln etc. 188. — G. Schroeter u. Leonhard Schmitz, Über Citronensäuredimethylester 188. — A. Lapworth u. A. C. O. Hann, Derivate der Butyrylbrenztraubensäure 189. — H. O. Jones und O. W. Richardson, Die Zersetzung des Oxalessigsäurehydrazons in wässeriger und saurer Lösung etc. 189; Die Dissociationskonstanten der Oxalessigsäure etc. 190. — Fr. Kutscher, Zur Kenntnis der Amidosäuren der Reihe $C_nH_{2n+1}NO_2$ 190.

— L. Balbiano, Ein neues Glykokollanhydrid 191. — J. L. Baker, Einwirkung von Diastase etc. 191. — W. H. Perkin jun., Die synthetische Darstellung von Kohlenstoffringen 191. — E. Wedekind, Neue Isomerie des asymmetrischen Stickstoffs 194. — René Dhommée, Einige Benzylaminsalze 194. — P. Freundler, Über den Benzolazobenzaldehyd 194. — H. Biltz, A. Maué u. Fr. Sieden, Addition von Phenylhydrazin-p-sulfosäure an Aldehyde 195. — E. B. Ludlam, Die Darstellung gemischter Ketone etc. 196. — Maurice Delacre, Unterss. über die schrittweise Synthese des Benzolringes 197. — F. E. Francis und E. B. Ludlam, Isomere Additionsprodukte des Methyl-, Äthyl- und Propylbenzylketons mit Benzylidenanilin 198. — Heinrich Brunner, Über Isosalicylsäure 198. — A. G. Perkin und E. Yoshitake, Bestandteile des Gambir- und Acaciakatechus 198. — Rud. Wegscheider, Einfluß der Konstitution auf die Affinitätskonstanten organischer Säuren 199; Unterss. über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren 201. 202. 203. — Rud. Wegscheider u. Richard Piesen, Unterss. über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren 204. — Rud. Wegscheider, Unterss. über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren 204. — G. Schroeter u. Hans Meerwein, Über nitrierte β-Phenylglutarsäuren etc. 205. — G. Schroeter und Carl Kirnberger, Über das α-Anilinobrenzweinestersäurenitril etc. 206; Über das β-Anilinotricarballyldiäthylestersäurenitril etc. 207. — A. Lapworth u. A. C. O. Hann, Optisch aktive Ester von β-Keton- und β-Aldehydsäuren 207. 208; Der Mechanismus der einfachen, desmotropen Umlagerung 209; Einige Eigenschaften des Campherchinonphenylhydrazons 210. — A. W. Harvey und A. Lapworth, Sulfocampholencarbonsäure 210. — M. Gomberg, Über das Triphenylmethyl 210. — J. T. Hewitt u. A. W. G. Woodforde, Nitrobromderivate des Fluoresceïns 213. — C. Smith, Studien in der Tetrahydronaphtalinreihe 214. — Emil Fischer und Max Slimmer, Über asymmetrische Synthese 214. — W. H. Perkin jun., Trimethylbrasilon 216. — Richard Willstätter und Rudolf Lessing, Über N-Methylpyrrolidin-α_1-α_2-dicarbonsäure 216. — A. Soldaini, Zersetzungsprodukte von d-Lupanin aus „Lupinus albus“ 218. — J. Bougault, Oxydation des Morphins etc. 218. — T. E. Thorpe u. G. Stubbs, Taxin, das Alkaloid des Taxus 219. — F. Kehrmann, Konstitution der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe etc. 219. — Martin Heidenhain, Die Anilinfarben als Eiweißfällungsmittel 226.

Physiologische Chemie. Charles van Bambeke, Anwesenheit von Krystalloiden etc. 226. — Hanriot, Über die Lipase des Blutes 226. — Arthur Gamgee, Chemische und physikalische Eigenschaften des Hämoglobins 227. — A. Weitzel, Über die Labgerinnung der Kuhmilch etc. 227. — G. Sonntag, Quantitative Unters. des Ablaufs der Borsäureausscheidung aus dem menschlichen Körper 227. — Robert A. Hatcher, Verminderung der Giftigkeit des Strychnins durch Kolloide 228.

Pharmazeutische Chemie. Torald Sollmann, Eine praktische Methode zur Darstellung eines Hämatinproduktes 229. — Neue Arzneimittel etc. 229.

Mineralogische und geologische Chemie. Carlo Formenti, Analysen wahrer italienischer Bauxite 230. — Th. L. Watson, Vorkommen von Uranophan in Georgia 230. — J. M. Davison, Innere Struktur des Cliftonits 230. — J. W. Leather, Einige außerordentlich salzreiche indische Quellwässer 230.

Analytische Chemie. O. Rosenheim, Die Zersetzung von Selen- und Tellurverbb. durch Schimmelpilze etc. 231. — W. R. Lang, C. M. Carson u. J. C. Mackintosh, Die Trennung von Arsen, Zinn und Antimon 231. — A. G. Stillwell, Graphit in Erzen 231. — R. L. Taylor, Über eine Modifikation der Rose'schen Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel 232. — Carl Arnold und Max Behrens, Die Reaktion auf Zuckerarten mit o-Nitrophenylpropiolsäure 232. — P. W. Squire und C. M. Caines, Die Essigsäureprobe für Terpentinöl 232. — A. Binz und F. Rung, Die Bestimmung des Indigotins auf geküpten Faserstoffen 233. — Holde und Marcusson, Die quantitative Bestimmung von Kolophonium neben Fettsäuren in Seifen, Fetten, Ceresin etc. 233.

Patente 235.

Namenregister.

Armstrong, H. E. 177. 182.
Arnold, C. 232.
Baker, J. L. 191.
Balbiano, L. 191.
Bambeke, C. van 226.
Batschinski, A. 180.
Becker, H. 225.
Behrens, M. 232.
Biltz, H. 195.
Binz, A. 233.
Bougault, J. 218.
Bouzat 184.
Brunner, H. 198.
Caines, C. M. 232.
Capatina, A. 225.
Carson, C. M. 231.
Clayton, E. G. 183.
Davison, J. M. 230.
Delacre, M. 197.
Dhommée, R. 194.
Doebner, O. 186.
Favrel, G. 187.
Findlay, A. 178.
Fischer, E. 214.
Formenti, C. 230.
Francis, F. E. 198.
Freundler, P. 194.
Gamgee, A. 227.
Goldberg, E. 181.
Gomberg, M. 210.
Gouy 186.
Gressly, A. 223.
Hann, A. C. O. 189. 207. 208. 209. 210.
Hanriot 226.
Harvey, A. W. 210.
Hatcher, R. A. 228.
Heidenhain, M. 226.
Henrich, F. 185.
Herrmann, G. 221.
Hewitt, J. T. 213.
Holde 233.
Jones, H. O. 189. 190.
Kehrmann, F. 219.
Kirnberger, C. 206. 207.
Kohlrausch, F. 177. 178.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band II. Nr. 3. 16. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Henry E. Armstrong, *Klassifikation der Elemente.* Vf. nimmt an, daſs die Elemente in Wirklichkeit zusammengesetzt sind, und daſs die elementare Differenz der Atomgewichte eine Einheit beträgt; demgemäſs gestaltet er das *periodische System von Mendelejew* mit Rücksicht darauf, daſs homologe Elemente vielfach um 16 Einheiten differieren, um zu einem System von 16 Vertikalreihen, wobei in den Horizontalreihen die Zahlen regelmäſsig um eine Einheit fortschreiten. Bei der Unsicherheit mancher Atomgewichtszahlen erscheint es dem Vf. zulässig, dem Prinzip der Gleichartigkeit (Verwandtschaft) zu liebe Abrundungen u. kleine Umstellungen vorzunehmen. Die sonst vielfach in einer Nebenspalte untergebrachten Gruppenelemente (FeCoNi, RuRhPd etc.) lassen sich dabei der 4., 8. und 12. Vertikalreihe einordnen. Natürlich ist nur dem kleineren Teil der von 1—240 laufenden Zahlen ein Element beigeordnet. Betreffs des näheren muſs auf die Abhandlung verwiesen werden. (Proc. Royal Soc. London **70**. 86—94. 31/5. [20/3.*].) BÖTTGER.

Max Roloff, *Die Theorie der elektrolytischen Dissociation.* Vf. will das für mehrere Vorträge zusammengestellte Material weiteren Kreisen zugänglich machen. Er behandelt diejenigen Forschungsergebnisse, welche zur Erläuterung der Grundbegriffe der elektrolytischen Dissociation u. ihrer Anwendungen auf Fragen der täglichen chemischen Praxis dienen können. Nach Begründung der Dissociationstheorie aus den Leitfähigkeitserscheinungen der Elektrolyte, den anormalen osmotischen Drucken, Dampfdrucken, Kpp. u. Gefrierpunkten werden die sich hieraus ergebenden Folgerungen besprochen, die Einwände gegen die neue Theorie kritisiert u. die Anwendung auf die chemische Analyse eingehend behandelt. (Z. f. angew. Ch. **15**. 525—37. 561—67. 585—600. 3/6. 10/6. 17/6. Halle a/S.) WOY.

Friedrich Kohlrausch, *Über die Temperaturkoeffizienten der Ionen im Wasser, insbesondere über ein die einwertigen Elemente umfassendes Gesetz.* Die früher (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1901**. 1026; C. **1902**. I. 5) aufgefundene Beziehung, wonach der Temperaturkoeffizient einwertiger, positiver Ionen als eine Funktion der Beweglichkeit selbst erschien, erstreckt sich auch auf die einatomigen, einwertigen, negativen Ionen, wie die zum Teil in Gemeinschaft mit v. STEINWEHR angestellten neuen Beobachtungen ergeben haben. Diese Abhängigkeit, in welcher die Einzelnatur der Ionen verschwunden ist, läſst sich erklären, wenn man annimmt, daſs die Ionen Wasseratmosphären mit sich führen, deren je nach der Natur der Ionen verschiedene Gröſse die ungleichen Beweglichkeiten bedingt. Die übrigen Ionen scheinen sich gruppenweise von den einatomigen Elementen zu unterscheiden. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **26**. 572—80. 29/5.) DÜSTERBEHN.

Henry E. Armstrong, *Chemische Veränderung und elektrische Leitfähigkeit der Gase.* (Proc. Royal Soc. London **70**. 99—109. 31/5. [1/5.*]. — C. **1902**. II. 85.) BÖTTGER.

P. W. Robertson, *Atomige und molekulare Schmelzwärme.* Zwischen der latenten Schmelzwärme von Substanzen und ihrem Atom- oder Molekulargewicht ist bisher eine genügende Beziehung noch nicht gefunden worden. Bei den Elementen nun liefert folgender Ausdruck zufriedenstellende Resultate: Für die Elemente mit höherem Atomgewicht als 40, welche sich beim Erstarren nicht ausdehnen, ist die atomige Schmelzwärme dividiert durch den F. auf der absol. Skala mal der Kubikwurzel des Atomvolums konstant; also $Aw/T\sqrt[3]{v}$ = konstant. Die Zahlen zeigen eine mittlere Abweichung von $\pm 10\%$ mit Ausnahme von Blei, bei welchem der Wert des Ausdruckes 25% unter dem Mittelwert liegt.

Bei den binären anorganischen Verbb. liefert der Ausdruck $Mw/T\sqrt[3]{v}$, wo Mw die molekulare Schmelzwärme und v das Volum des festen Körpers ist, ebenfalls übereinstimmende Resultate. Bei den organischen Verbb. wächst der Wert des Ausdruckes mit der Anzahl der Atome im Molekül, aber bei Verbb. von analoger Konstitution ergeben sich ziemlich konstante Resultate. Um die gefundene Beziehung zu prüfen, wurde die latente Wärme folgender Substanzen bestimmt:

Thallium	7,2	Phenylessigsäure	32
Blei	6,45	Tribromphenol	13,4
Zinn	14,05	Tribromanilin	14,4
Dinitrobenzol	29,00	Thiosinamin	33,4
Phenanthren	25		

(Proceedings Chem. Soc. **18.** 131—32. 12/6. [28/5.*].) FAHRENHORST.

Alexander Findlay, *Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Berechnung von Löslichkeiten und Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen und über eine Formel für die latenten Verdampfungswärmen.* RAMSAY und YOUNG (Philos. Mag. **21.** 33; C. **87.** 77) haben eine Formel aufgestellt, nach der die Dampfspannungskurve eines Stoffes aus der Dampfspannungskurve eines anderen berechnet werden kann, wenn für zwei beliebige Temperaturen die Dampfdrucke des ersten Stoffes bekannt sind. Eine ganz analoge Formel läfst sich für die Löslichkeitskurven empirisch als gültig erweisen. Dabei ist es ganz gleichgültig, ob die zu vergleichenden Stoffe dissociiert sind oder nicht. Nachgewiesen wird die sehr angenäherte Geltung dieser Beziehung an den Paaren: Zinkbromid und Zinkchlorid, Bromkalium und Chlorkalium, Kadmiumbromid und Kaliumnitrat, m- und p-Oxybenzoësäure. Eine ähnliche Beziehung besteht auch zwischen den Kurven der Gleichgewichtskonstanten, wie durch den Vergleich der Kurven der Dissociation des Jodwasserstoffs in die freien Elemente (BODENSTEIN, Z. physik. Ch. **29.** 295; C. **99.** II. 331) und der Kondensation von Aceton zu Diacetonalkohol (KOELICHEN, Z. physik. Ch. **33.** 129; C. **1900.** I. 1060) nachgewiesen wurde. Mit geringerer Genauigkeit gilt eine Beziehung, mittels deren man die Verdampfungswärme eines Stoffs bei einer bestimmten Temperatur aus der Kurve der Verdampfungswärmen eines anderen Stoffs und einer oder zwei Konstanten berechnen kann. (Z. physik. Ch. **41.** 28—36. 13/6. Lab. von RAMSAY.) BODLÄNDER.

F. Kohlrausch und **H. von Steinwehr,** *Weitere Untersuchungen über das Leitvermögen von Elektrolyten aus einwertigen Ionen in wässeriger Lösung.* In Fortführung zweier Arbeiten (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1899.** 665; **1900.** 1002; C. **99.** II. 465; **1901.** I. 6), welche die Ionen K, Na, Li, Cl, NO_3 und JO_3 behandeln, haben Vff. die Ionen Cs, Ag, Tl, J, Br, SCN, F und ClO_3 untersucht. Das Äquivalentleitvermögen Λ bei 18° betrug:

m	KBr	KJ	KSCN	$KClO_3$	KF	NaF
0,0001	131,15	129,76	120,22	118,63	110,47	89,35
0,0002	130,86	129,50	120,02	118,35	110,22	89,06
0,0005	130,15	128,97	119,38	117,68	109,57	88,49
0,001	129,38	128,25	118,64	116,92	108,89	87,86
0,002	128,32	127,21	117,65	115,84	107,91	86,99
0,005	126,40	125,33	115,81	113,84	106,16	85,27
0,01	124,40	123,44	113,95	111,64	104,28	83,48
0,02	121,87	121,10	111,59	108,81	101,87	81,1
0,05	117,78	117,26	107,74	103,74	97,73	77,03
0,1	114,22	113,98	104,28	99,19	94,02	73,14
0,2	110,40			93,73		68,0
0,5	105,37	106,2	95,69	85,28	82,6	60,0
1		103,60	91,61		76,00	51,9
Λ_0 =	132,30	131,1	121,30	119,70	111,35	90,15
p =	3,725	4,30	3,38	1,86	2,36	1,64
$1000 \cdot c$ =	0,001250	0,0000779	0,008207	12,54	1,219	47,19
A =	99,97	99,07	90,72	91,93	82,41	75,85
B =	0,7556	0,7558	0,7479	0,7682	0,7402	0,8415

m	TlF	TlCl	$TlNO_3$	$AgNO_3$	CsCl	RbCl
0,0001	114,38	130,33	126,63	115,01	132,3	132,3
0,0002	114,64	130,00	126,30	114,56	132,0	
0,0005	114,45	129,18	125,61	113,88	131,38	
0,001	113,25	128,23	124,70	113,14	130,68	130,3
0,002	111,29	126,81	123,48	112,07	129,52	
0,005	108,18	123,73	121,11	110,03	127,47	
0,01	105,44	120,21	118,38	107,80	125,20	125,3
0,02	102,22					
0,05	97,38		107,93	99,50		
0,1	92,61		101,19	94,33	113,55	113,9
0,2						
0,5	78,78			77,5		
1	71,54			67,6		101,9
Λ_0 =	112,5	131,47	127,75	115,80	133,6	133,0
p =	1,60	—1,42	0,616	1,17	2,70	2,60
$1000 \cdot c$ =	44,44	101600000	4916	334,4	0,1810	0,2705
A =	85,04	99,57	97,53	86,86	99,4	90,0
B =	0,7735	0,7572	0,9611	0,7501	0,744	0,677

Außer den Konstanten c, p, Λ_0 (vgl. C. **1901**. I. 6) sind die für die Übersicht bequemen Größen: $A = c\Lambda_0^p$ und $B = c\Lambda_0^{p-1}$ angegeben. Die l. c. erwähnte Formel zeigt sich, wie früher, überall mindestens bis zu $^1/_{10}$ n. Gehalt brauchbar.

An einigen von den Salzen, besonders am TlCl und TlF, zeigen sich mehrere charakteristische Abweichungen von dem Verhalten der früheren Gruppen, die in Zusammenhang gebracht werden müssen mit der Fähigkeit des Tl, mehrwertig aufzutreten. Wahrscheinlich werden, analog den von Hittorf und von Grotrian und Wershofen untersuchten Kadmiumhalogensalzen, mit wachsender Konzentration komplexe Ionen gebildet. Beim Silbernitrat zeigte sich in den verdünntesten Lsgg. zwischen den platinierten Elektroden ein zeitliches Anwachsen der Leitfähigkeit, auch bei Ausschluß des Tageslichts. Dagegen war bei $^1/_{100}$ n. Lsgg. von $AgNO_3$, die

wochenlang in Glasflaschen gestanden hatten, kaum eine merkliche Änderung im Leitvermögen zu bemerken.

Die Ionenbeweglichkeiten im W. bei 18° sind für die 8 positiven und 8 negativen einwertigen Ionen die folgenden. Man zieht einfach von dem Wert Λ_0 die früher für Cl oder NO_3 oder K aufgestellte Ionenbeweglichkeit ab:

Li	Na	K	Rb	Cs	NH_4	Tl	Ag
33,44	43,55	64,67	67,6	68,2	64,4	66,00	54,02
F	Cl	Br	J	SCN	NO_3	ClO_3	JO_3
46,64	65,44	67,63	66,40	56,63	61,78	55,03	33,87.

(Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **26.** 581—87. 29/5.) DÜSTERBEHN.

Alexius Batschinski, *Studien zur Kenntnis der Abhängigkeit der Viskosität der flüssigen Körper von der Temperatur und ihrer chemischen Konstitution.* II. Abhandlung. Der Vf. berichtet über die Unters. einer gröfseren Zahl (143) flüssiger Stoffe auf die Gültigkeit des Parametergesetzes (Bull. de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou **1901.** 1—101; C. **1901.** II. 450). Für etwa die Hälfte derselben ergiebt sich in einem bestimmten Temperaturintervalle Konstanz der Funktion $\eta(t + 273)^3$. Aufser Br, H_2O und N_2O_4 wurden folgende Körperklassen untersucht: Paraffine, ungesättigte, fette Kohlenwasserstoffe, Chloride, Bromide, Jodide, Nitroderivate, Schwefelverbindungen, Aldehyde und Ketone, Äther, Anhydride, SS., Alkohole, Ester, aromatische Verbb. Es stellte sich heraus, dafs W., Säuren und Alkohole dem Gesetze gar nicht folgen, für andere gilt das Gesetz innerhalb mehr als 56° bis zum Kp., als Ausnahmen folgen: CCl_4, $C_2H_4Br_2$ und Homologe, CS_2, C_6H_6 und einige Ester dem Getze selbst in der Nähe des Kp. nicht. — Stoffe, die dem Gesetze unterhalb des Kp. folgen, befriedigen dasselbe meistens auch oberhalb des Kp. CCl_4, C_6H_6, Ester (u. wahrscheinlich W., SS. u. Alkohole) bilden Ausnahmen. — Bei niedrigen reduzierten Temperaturen verliert das Gesetz seine Gültigkeit. — Der Vf. vermutet, dafs sich die Ausnahme bei hydroxylhaltigen Verbb. und bei anderen Stoffen mit der Veränderung der Association mit der Temperatur in Zusammenhang bringen läfst. Die Abhängigkeit der Funktion von der Temperatur läfst meistens im Intervalle 0,53—0,63 der reduzierten Temperaturen auch bei Stoffen, die dem Gesetze unterworfen sind, ein Minimum erkennen.

Im Anschlufs hieran leitet der Vf. ab, dafs der Ausdruck $M^{1/2}\,\Theta^{7/2} / E\,m^{2/3}$ für jede dem Gesetze der korrespondierenden Zustände und dem des Viskositätsparameters unterliegende Fl. denselben Wert hat, u. erörtert noch einige andere Formen des Ausdruckes. (M ist die Molekularmasse, Θ die kritische Temperatur, m das wahre Volum der Moleküle und E der Viskositätsparameter. Die experimentelle Prüfung eines dieser Ausdrücke an den vorliegenden Daten ergiebt, dafs die Abweichungen kleiner sind, als die durch die Beobachtungsfehler, mit denen die benutzten Daten behaftet sind, bedingten. Ferner besteht zwischen den Abweichungen die Gesetzmäfsigkeit, dafs die Ausbeute für Substanzen mit kleineren Molekularmassen und niedrigeren kritischen Temperaturen $>38,5$, mit höheren Werten diese Eigenschaft $<38,5$ ist. — Dieselbe Formel kann auch zur Berechnung der kritischen Temperatur dienen, die der Vf. für einige Stoffe, für die die experimentellen Bestimmungen fehlen, berechnet.

Für die Stoffe, die dem Parametergesetz nicht folgen, hat die Abweichung immer denselben Sinn; η nimmt mit abnehmendem t rascher zu, als die dritte Potenz der absoluten Temperatur; eine Ausnahme macht CS_2. Die aus dem oben erörterten Ausdruck berechnete innere Reibung ist für Stoffe, die dem Gesetze nicht folgen, immer gröfser; auch hier macht CS_2 eine Ausnahme, ferner W. oberhalb 4°. (Bull.

de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou **1902**. 1—23. [Dep. d. Moskauer Univ. Sep. v. Vf.].) Böttger.

Meyer Wildermann, *Über die chemische Dynamik und über das chemische Gleichgewicht unter dem Einflusse von Licht.* Die studierte Rk. ist die der Bildung von $COCl_2$ aus $CO + Cl_2$. Als Lichtquelle wurde Acetylenlicht benutzt, wobei besondere Vorrichtungen dazu dienten, die Veränderung in der Intensität u. Zus. der Flamme auf 1—1,5% einzuschränken. Durch die thermoelektrische Kraft einer Säule wurde die Intensität des Lichts auf $^1/_{10}$% eingestellt. Wegen des Einflusses von Luft und Wasserdampf auf das Tempo der Rk. wurde zur Herst. des CO, resp. Cl_2 besondere Sorgfalt verwendet. — Die Umsetzungen wurden bei konstanter Temperatur verfolgt, und zwar durch Beobachtung der Druckänderung im Belichtungs-(Quarz-)gefäfs. — Es stellte sich heraus, dafs (nach der Induktionsperiode) die Geschwindigkeit der Verb. von $Cl_2 + CO$ im Lichte zur Zeit t dem Produkte der reagierenden Mengen zur entsprechenden Zeit proportional ist. Der Einflufs der Lichtart äufsert sich in dem Werte von K. — Für die Vorgänge, bei denen Licht beteiligt ist, gilt jedenfalls kein Gesetz welches dem Faraday'schen für elektrochemische Vorgänge vergleichbar wäre.

Der Vf. gelangt auf Grund anderer, hier nicht näher erwähnter Vorgänge zu dem Schlufs, dafs das chemische Gleichgewicht in homogenen Systemen auch im Lichte dem Massenwirkungsgesetz folgen mufs. Auf die thermodynamische Ableitung der Gesetze, namentlich auch mit Bezug auf die Induktions- u. Deduktionsperiode, wird der Vf. zurückkommen. (Proc. Royal Soc. London **70**. 66—74. 31/5. [13/2.*].) Böttger.

Emanuel Goldberg, *Beitrag zur Kinetik photochemischer Reaktionen. Die Oxydation von Chinin durch Chromsäure.* Eine Lsg. von Chininsulfat reduziert Chromsäure nur im Lichte mit merklicher Geschwindigkeit. Wirksam sind, dem Vogel'schen Gesetz entsprechend, nur die Strahlen, die absorbiert werden, nämlich blaue, violette und die diesen benachbarten ultravioletten Strahlen. In Bestätigung des Gesetzes von Bunsen u. Roscoe ergab sich, dafs die chemische Wirkung einer bestimmten Strahlengattung dem Prod. aus Intensität und Belichtungsdauer proportional ist. Der Verlauf der durch Titration der Chromsäure mit Jodkalium und Thiosulfat verfolgten Rk. ist scheinbar monomolekular. Berücksichtigt man aber, dafs bei abnehmender Konzentration die mittlere Lichtstärke wegen der Verringerung der Absorption steigt, so ergiebt sich, dafs die Rk. bimolekular ist. Zusätze, die die Fluorescenz der Chininlsg. schwächen, verringern auch die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne dafs in allen Fällen der Einflufs auf die Reaktionsgeschwindigkeit quantitativ hierdurch erklärt werden könnte. Die Erhöhung der Temperatur erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit photochemischer Prozesse weit weniger als die Geschwindigkeit der vom Licht unabhängigen Rkk. Das scheint darauf zu deuten, dafs der Mechanismus der Lichtreaktionen ein ganz anderer ist als der der übrigen mit mefsbarer Geschwindigkeit stattfindenden Prozesse. (Z. physik. Ch. **41**. 1—10. 13/6. Leipzig. Lab. von Luther.) Bodländer.

A. A. Noyes und **G. V. Sammet**, *Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung verschiedener Typen von katalytischen Wirkungen.* Zur Demonstration der Wirkung der Überträger, d. h. derjenigen Stoffe, bei denen die B. eines Zwischenprod. der Rk. nachgewiesen ist, dient die unter B. von Nitrosylschwefelsäure stattfindende Einw. von Stickoxyd auf das Gemenge von Schwefeldioxyd u. Sauerstoff, die Ätherbildung durch Einw. von Schwefelsäure, die Bromierung von Bzl. in Ggw. von Ferribromid, die Einw. von Acetylchlorid auf Bzl. in Ggw. von Aluminiumchlorid und die B. von Formaldehyd aus Methylalkohol und Sauerstoff in Ggw. von Platin. Eine zweite

Klasse von Rkk. (zu der wohl auch die letzte der angeführten Rkk. zu rechnen ist. Ref.) kann darauf zurückgeführt werden, daſs der Katalysator durch Adsorption eines oder mehrerer der reagierenden Stoffe wirkt. Zur Demonstration eignet sich die Wirkung des Platins auf die Oxydation von Ammoniak durch Sauerstoff und auf die B. von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd u. Sauerstoff, sowie die Wirkung des Platins oder der Tierkohle auf die Zers. des Wasserstoffsuperoxyds. Als elektrolytische Kontaktsubstanzen bezeichnen die Vff. das Platin bei der Einw. auf die Rk. zwischen Zinn und Salzsäure, sowie das Kupfer bei der Einw. von Zink auf Äthylenbromid. Die katalytische Wirkung des W. läſst sich gut demonstrieren bei der Rk. zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd, bei der Rk. zwischen Jod in äth. Lsg. und Schwefelwasserstoff und bei der Rk. zwischen Zink und Jod und zwischen Natrium und Chlor. Die katalytische Wirkung gelöster Elektrolyte läſst sich an der Einw. der Schwefelsäure auf Stärke, sowie an der koagulierenden Wirkung von Bariumchlorid und im schwächeren Maſse von Natriumchlorid auf kolloidales Arsentrisulfid zeigen. Zur Demonstration der Wirkung der Enzyme dient die Verzuckerung der Stärke durch Ptyalin, die Spaltung des Salicins durch Emulsin, die Zers. von Wasserstoffsuperoxyd durch Blut und das Ausbleiben der Rk., wenn das Blut durch Cyankalium vergiftet ist, und die Fällung des Caseïns durch Lab. Die Wirkungsweise anorganischer Kolloide demonstriert man durch die Zers. des Wasserstoffsuperoxyds durch kolloidales Platin und durch das Ausbleiben der Zers., wenn das Platin durch Cyankalium oder Jod vergiftet ist. — Für alle hier erwähnten Vorlesungsversuche geben die Vff. die Einzelheiten genau an. (Z. physik. Ch. **41**. 11—27. 13/6. Boston. Mass. Inst. of Technology.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Henry E. Armstrong u. **T. Martin Lowry**, *Überschwefelsäure.* (Proc. Royal Soc. London **70**. 94—99. 31/5. [20/3.*]. — C. **1902**. I. 1191.) BÖTTGER.

W. H. Sodeau, *Die Zersetzung von Chloraten.* Teil V. *Kaliumchlorat in Gegenwart von Manganoxyden und die Theorie der Perchloratbildung.* (Vgl. C. **99**. II. 243; **1900**. I. 499. 1091; II. 84; **1901**. I. 162. 558; II. 163. 390.) Vf. zeigt, daſs die Chlormenge, welche den aus Kaliumchlorat in Ggw. von Manganoxyden entwickelten Sauerstoff begleitet, bei Verminderung des Druckes, unter welchem die Zersetzung stattfindet, nicht zunimmt. Da nun früher experimentell bewiesen ist (J. Chem. Soc. London **79**. 251; C. **1901**. I. 162. 558), daſs sekundäre Rkk., welche das freie Chlor aus den gasförmigen Prodd. entfernen, bei Zersetzung unter vermindertem Druck sehr abnehmen, so folgt, daſs im vorliegenden Falle derartige sekundäre Rkk. nicht eintreten. Diese Erkenntnis schlieſst alle Theorien aus, welche bei der Rk. die B. einer Mangan und Chlor oder Kalium und Mangan enthaltenden Verb. annehmen, wie z. B. MAC LEOD's bekannte Erklärung. Da Sauerstoff der einzig übrigbleibende Bestandteil ist, so muſs also die durch Hinzufügung von Mangansauerstoffverbb. zu stande gebrachte Umwandlungsreihe auf abwechselnde Oxydation und Deoxydation beschränkt sein, analog der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in Ggw. derselben Substanzen. Die B. von Kaliumperchlorat während der Zersetzung des reinen Chlorats durch Hitze ist wahrscheinlich durch eine exotherme, von derjenigen, welche Chlorid und O liefert, unabhängige Rk. veranlaſst. Die Nichtentstehung von Perchlorat bei den vorliegenden Versuchen erschien als das natürliche Resultat der Hinzufügung einer Substanz (MnO_2), welche die Umwandlung in Chlorid und O bei einer weit niedrigeren Temperatur bewirkt, als zur B. von Chlorid und Perchlorat aus dem Chlorat erforderlich ist. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 136—37. 12/6. [5/6.*].) FAHRENHORST.

S. Tanatar, *Katalyse des Hydrazins.* (Vgl. Z. physik. Ch. **40.** 475; C. **1902.** I. 1150.) Während in h. wss. Lsg. des Sulfats das Hydrazin durch Platin nach der Gleichung katalysiert wird:

$$3N_2H_4 = 4NH_3 + N_2,$$

erfolgt die Katalyse der freien Base in h. wss. Lsg. in Ggw. von Platin nach der Gleichung:

$$2N_2H_4 = 2NH_3 + N_2 + H_2.$$

Eine noch andere Zers. erleidet das Hydrazin, wenn die Rk. in Ggw. von Natronlauge erfolgt; sie findet dann nach der Gleichung:

$$3N_2H_4 = 2NH_3 + 2N_2 + 3H_2$$

statt. Dafür, daſs etwa als Zwischenprodd. der Zers. Substanzen der Formel NH oder N_4H_2 auftreten, oder daſs Hydrazin direkt in Stickstoff und Wasserstoff zerfalle, wurde kein Anhalt gefunden. (Z. physik. Ch. **41.** 37—42. 13/6. Odessa. Neuruss. Univ.)

Bodländer.

E. G. Clayton, *Über Phosphorsesquisulfid und sein Verhalten bei Mitscherlich's Probe.* Folgende Tabelle giebt die Zus. einiger Handelsproben von Phosphorsesquisulfid, P_4S_3; I und II war ein citronengelbes, feinkörniges, III ein etwas dunkler gefärbtes, grobkörniges, und IV. ein graues, feinkörniges Pulver.

	I.	II	III.	IV.
Wasser und flüchtige Stoffe (Verlust bei 100° in CO_2-Atmosphäre)	0,19	0,18	8,74	7,31
P_4S_3	97,86	97,62	84,95	83,34
Roter Phosphor	—	—	—	1,81
H_3PO_4	1,30	1,63	2,14	1,23
Ungebundener Schwefel, l. in CS_2	—	—	4,17	—
„ „ unl. in CS_2	0,46	0,40	—	0,17
Calciumphosphat	—	—	—	3,35
Calciumsulfat	—	—	—	0,27
Fe_2O_3 etc.	—	—	—	1,72
Kieselsäure	0,19	0,17	—	0,80
	100,00	100,00	100,00	100,00
Wird leuchtend im Dunklen bei	92°	93°	—	58°
Entzündungstemperatur	94°	96°	86°	72°

Nach Mörner's Angaben liefert Phosphorsesquisulfid bei Mitscherlich's Phosphorprobe „mehr oder weniger positive Resultate". Mörner hat aber jedenfalls mit einem phosphor- oder phosphoroxydhaltigen Material gearbeitet; denn wie Verss. mit den frischen Proben I und II ergaben, fällt die Phosphorprobe mit reinem oder sogar nur fast reinem Phosphorsesquisulfid völlig negativ aus. Anders ist es bei unreinem oder lange aufbewahrtem und zum Teil oxydiertem Material; so gaben Proben III (fast 3 Jahre lang aufbewahrt) und IV die Mitscherlich'sche Reaktion. Vf. führt zur Zeit einige Verss. aus, um festzustellen, ob Aussetzen der Luft und Aufbewahren reines Phosphorsesquioxyd so oxydieren oder dessen Zus. derart ändern kann, daſs es nach einiger Zeit Mitscherlich's Rk. giebt. — Bei frischem und reinem Material wurde das Fehlen von Phosphor und Phosphoroxyd durch den negativen Ausfall der Mitscherlich'schen Probe bewiesen und durch folgende Umstände bekräftigt. P_4S_3 kann an der Luft bei einer Temperatur gerieben werden, welche den Entzündungspunkt des Phosphors beträchtlich übersteigt, ohne daſs

Leuchten auftritt oder Phosphordampf beobachtet wird; es entzündet sich weder, noch beginnt es im Dunkeln zu leuchten unter 92—96°; und der beim Verdunsten einer Lsg. in CS_2 auf Filterpapier bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibende, fein verteilte Rückstand leuchtet weder im Dunkeln, noch raucht er oder entzündet sich von selbst. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 129—31. 12/6. [28/5.*].) FAHRENHORST.

C. A. **West**, *Experimente über Phosphortetroxyd.* Vf. berichtet über die Darst. des Phosphortetroxyds und Verss., das Molekulargewicht der Verb. zu bestimmen. Da kein geeignetes Lösungsmittel gefunden wurde, konnten die Gefrier- und Siedepunktsmethoden nicht angewandt werden. Bei Rotglut unter atmosphärischem Druck verflüchtigt sich die Verb. nicht schnell genug, um die Bestimmung der Dampfdichte zu erlauben, aber vier übereinstimmende Experimente bei ca. 1400° führten zu der überraschenden Folgerung, daſs die Molekulargröſse der Formel P_8O_{16} entspricht, also doppelt so groſs ist, als aus dem Vergleich mit P_4O_6 und P_4O_{10} erwartet wurde. — Bei derselben Temperatur wurden auch einige neue Bestimmungen der Dampfdichte des Phosphoroxyds ausgeführt; sechs übereinstimmende Verss. ergaben als Mittel den Wert 300,4 für das Molekulargewicht, während die Formel P_4O_{10} 284 erfordert. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 138. 12/6. [5/6.*].) FAHRENHORST.

Camille Matignon, *Anhydrische Chloride des Samariums, Yttriums und Ytterbiums.* Vf. hat seine Methode zur Herst. wasserfreier Chloride von Neodym und Praseodym (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 289; **134**. 427; C. **1901**. II. 618; **1902**. I. 704) mit Erfolg auf die genannten Elemente ausgedehnt, wobei Samariumchlorid (und wohl auch Ytterbiumchlorid) zum erstenmale wasserfrei dargestellt wurde. — Das gelbe *Samariumchlorid*, $SmCl_3 \cdot 6H_2O$, verliert, in einem Gasstrom von HCl allmählich auf 110° erwärmt, $5H_2O$; erst bei 150—160° entweicht das letzte Molekül H_2O, und bei 180° bleibt das reine Anhydrid in Gestalt eines gelben Pulvers zurück. Erhitzt bis zur Schmelztemperatur (immer im HCl-Strom), nimmt es einen tieferen Farbton an, wird beim Schmelzen (nahe 1000°) schokoladenbraun und erhält beim Abkühlen die ursprüngliche Farbe wieder; in W. geworfen, zers. es sich mit zischendem Geräusch zu einer klaren Lsg., an der Luft zieht es rasch Feuchtigkeit an. — Das farblose *Yttriumchlorid* kann in derselben Weise als Hexahydrat, Monohydrat und Anhydrid existieren; das letztere bildet nach Erstarrung aus dem Schmelzfluſs weiſsglänzende Lamellen. — Die Entwässerung des dem Yttriumchlorid sehr ähnlichen, auch mit ihm isomorphen *Ytterbiumchlorids* geht rascher von statten; der F. des wasserhaltigen Salzes liegt etwas niedriger (bei 150—155°) als beim Yttrium, der des Anhydrids etwas höher; im Gegensatz zu jenem verflüchtigt sich das Ytterbiumchlorid bei hoher Temperatur. — Alle drei anhydrischen Chloride sind in W. (mit starker Wärmeentwickelung) und in A. l. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1308 bis 1310. 2/6.) BÖTTGER.

Bouzat, *Kupferoxydammoniak.* Vf. hat die Verbindungswärme des Kupferoxydammoniaks u. seine Neutralisationswärme mit verschiedenen SS. untersucht. Das Kupferhydroxyd wurde nach PÉLIGOT durch Fällung eines Kupferammoniumsalzes mit Alkali hergestellt, da das aus einer gewöhnlichen Kupferlsg. gefällte Hydroxyd sich leicht schwärzt. Die zu den Messungen verwendete ammoniakalische Kupferhydroxydlsg. hatte die Konzentration $CuO \cdot 28NH_3$ in 14 l; bei der Neutralisation mit H_2SO_4, HCl, HNO_3, CH_3COOH (je 1 Äquivalent in 2 l) betrug die Wärmeentwickelung bezw. 35,5—32,1—31,8 und 30,0 Cal. Diese Wärmemengen zeigen einen konstanten Überschuſs gegen die Neutralisationswärme von Kupferhydroxyd — Säure, wie gegen NH_3 — S. — Betreffs der Verbindungswärme von Kupferoxydammoniak wurde als Mittel gefunden: CuO gefällt $+ 28NH_3$ gel. (14 l) = $CuO \cdot 28NH_3$ gel. $+4,3$ Cal. Vf. hat sowohl die Wassermenge wie den NH_3-Überschuſs (bei konstan-

ter Verdünnung) variiert und gelangt zu dem Schlufs, dafs innerhalb ziemlich weiter Grenzen die Verbindungswärme sich nur um einige Zehntel Cal. ändert. — Der Zerfall der komplexen Base ist bei der Verdünnung 14 l ebenso gering wie der ihrer Salze in der Verdünnung 18 l; Kupferoxydammoniak ist mithin eine starke komplexe Base. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1310—12. 1/6.) Böttger.

Organische Chemie.

Ferdinand Henrich, *Zur Geschichte der Natur der Radikale.* Vor einem Jahre hat Vf. an wenig zugänglicher Stelle (F. Henrich: „Über die negative Natur ungesättigter Radikale", Erlangen, F. Junge, 1900) Betrachtungen über die sogenannte negative Natur ungesättigter Radikale veröffentlicht, von denen er annimmt, dafs sie weiteren Kreisen nicht bekannt geworden sind. Aus diesem Grunde giebt Vf. in dieser Abhandlung einen kurzen Auszug des historischen Teils seiner Habilitationsschrift. Noch in der neuesten chemischen Litteratur werden die Ausdrücke negatives und elektronegatives Radikal als gleichwertig gebraucht; mit dem fortschreitenden Studium der organischen Verbb. lernte man aber erkennen, dafs die angenommene Beziehung der Radikale zur Elektrizität der Entw. der organischen Chemie nicht förderlich wäre. Nach Besprechung der Gerhardt'schen Typentheorie, deren Erweiterung durch Kekulé und Schischkopf, kommt Vf. zu den Arbeiten von V. Meyer, E. Fischer, Wislicenus u. a. und betont, dafs die Bezeichnung negatives Radikal, welche bis dahin die Bedeutung hatte, welche ihr Gerhardt gab, sich unter dem Einflufs dieser Forschungen erweiterte. Man sprach jetzt von einer negativen Natur oder negativen Wirkung der Radikale. Vf. führte nun im Jahre 1899 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 673; C. **99**. I. 922) den Nachweis, dafs alle Radikale und Atomgruppen, welche negative Natur besitzen, ungesättigt sind, und dafs die negative Wirkung desto stärker ist, je ungesättigter die Radikale sind. Damit war zum erstenmal dargethan, dafs es der ungesättigte Charakter einer Atomgruppierung ist, welcher die Reaktionsfähigkeit von H-Atomen verursacht, die mit ihnen an C, N etc. haften. So seien z. B. die H-Atome im Methylenchlorid nicht ähnlich reaktionsfähig, wie im Acetessigester oder Malonester, weil das Chlor im Methylenchlorid keinen ungesättigten Charakter trage. Diese Ansichten des Vf.'s sind von Vorländer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1633. 1638; Liebig's Ann. **320**. 66. 99; C. **1900**. II. 102) mifsverstanden worden, und Vf. verwahrt sich gegen den Einspruch, er habe, wie Vorländer behauptet, einen Gegensatz konstruiert zwischen Gruppen, welche „negativ" sind, wie CO, CN, C_6H_5, und solchen, die „nicht negativ" sind, wie Cl, OH, OCH_3. Dieser Gegensatz bestehe thatsächlich und habe darin seine Ursache, dafs die ersteren ungesättigt sind, die letzteren aber nicht. Vorländer behauptet dann, dafs die Nomenklatur mit dem Worte „negativ" unrichtig und schädlich ist, und schlägt vor, jene reaktionserleichternde Wirkung kurz mit dem Namen „reaktive Wirkung" zu bezeichnen. Vf. glaubt nun, dafs die Ausführungen Vorländer's, soweit sie sich auf organische Radikale und —N : N— beziehen, teils Anwendungen, teils Wiederholungen dessen bedeuten, was Vf. früher schon entwickelt hat. Schliefslich giebt Vf. noch zwei Berichtigungen zu seiner Habilitationsschrift: (S. 17.) Die ersten 1,3-Diketone sind nicht von Combes, sondern von E. Fischer und Kuzel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 33. 2239) dargestellt worden. — (S. 31.) Schon vor Marckwald erörterte Baeyer (Liebig's Ann. **251**. 267) beim Studium der Benzolfragen die negative Natur der Äthylengruppe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1773—77. 24/5. [3/4.]) Hönigsberger.

Giacomo Ponzio, *Über die Reduktion primärer Dinitrokohlenwasserstoffe*

R·CH(N₂O₄) mit Aluminiumamalgam. (Gaz. chim. ital. **32**. I. 461—65. — C. **1902**. I. 976.) ROTH.

Gouy, *Elektrokapillare Eigenschaften organischer Basen.* In früheren Arbeiten hat Vf. die Veränderung der elektrokapillaren Kurve durch Zusatz organischer Verbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 822; C. **1901**. I. 1029), sowie den Verlauf der Kurve bei Anwendung verschiedener Mineralsalze untersucht und gefunden, dafs die Kurven verschiedener Salze mit gleicher S. wenig differieren (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 255. 835). Dies gilt aber, wie sich bei der vorliegenden Unters. zeigte, nicht für Salze organischer Basen. Wird z. B. zu der im engeren Teil des Kapillarelektrometers befindlichen H_2SO_4 *Amylamin* zugefügt, so fällt die Kapillarkurve im positiven Zweige bis nahe an das Maximum mit der ursprünglichen Kurve zusammen, um aber im negativen Teile unterhalb derselben zu verlaufen. Vf. schliefst aus seinen Verss., dafs, während die Anionen den positiven Ast der Kurve bestimmen, die Kationen (wenn sie wirksam sind) den negativen beinflussen. Dabei zeigen sich zwischen starken und schwachen Basen insofern Unterschiede, als bei starken (wie Tetramethylammonium) die Elektrokapillaritätskurven der freien Base und ihrer Salze (Sulfate u. Phosphate) wenig verschieden sind, während bei schwächeren Basen (wie Anilin) das Maximum der freien Base unterhalb des Maximums ihrer Salze liegt, und die Kurve eine ähnliche Gestalt besitzt wie bei Zusatz eines Nichtelektrolyten; die Wirkung einer schwachen Base ist also im wesentlichen den nicht dissociierten Molekülen zuzuschreiben. Allgemein drücken Nichtelektrolyte das Maximum der Oberflächenspannung stärker herab als Elektrolyte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1305—7. 2/6.) BÖTTGER.

O. Doebner, *Über die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe und ihre Umwandlung in cyklische Kohlenwasserstoffe.* Die β-Vinylakrylsäure, $CH_2:CH·CH:CH·COOH$, Sorbinsäure, $CH_3·CH:CH·CH:CH·COOH$, und Cinnamenylakrylsäure, $C_6H_5·CH:CH·CH:CH·COOH$, welche zwei benachbarte Doppelbindungen aufweisen, verhalten sich beim Erhitzen mit BaO oder CaO insofern abweichend von anderen organischen SS., als sie bei dieser Reaktion nicht in CO_2 u. die zugehörigen KW-stoffe zerfallen, sondern hierbei ausschliefslich, bezw. in weit überwiegender Menge Polymerisations- und Kondensationsprodd. dieser KW-stoffe ergeben, welche kein Brom addieren u. gegen $KMnO_4$ äufserst beständig sind, mithin eine cyklische Konstitution besitzen dürften. Die Rk. verläuft sehr wahrscheinlich in der Art, dafs die SS. sich zunächst polymerisieren, bezw. unter Abspaltung von H_2, welcher zur Bildung von Zersetzungsprodd. *(Methan)* verbraucht wird, kondensieren, und dafs dann erst die Abspaltung von CO_2 beginnt. — Als 10 g *β-Vinylakrylsäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1142; C. **1902**. I. 983) mit 30 g BaO allmählich erhitzt wurden, entwich ein aus Methan, sowie kleinen Mengen CO_2 und CO bestehendes Gas, u. destillierten 15 g eines aromatisch riechenden Öles über. Durch Fraktionieren unter 17 mm Druck liefs sich das Öl in *Cyklooktadiën* (I.) und *Dicyklododekatriën* (II.) zerlegen. Ersterer KW-stoff ist ein aromatisch riechendes Öl; Kp_{17}. 50—52°; unl. in W.; l. in A., Ä., Chlf., Bzl.; $D^{20,7}$. 0,8564; $n_D^{20,7}$ = 1,49646; Mol.-Refraktion 36,88. — Das Dicyklododekatriën stellt ein hellgelbes Öl von aromatischem Geruch dar; Kp_{17}. 92—95°; $D^{20,7}$. 0,9764; $n_D^{20,7}$ = 1,5378; Mol.-Refraktion 51,22. — Die *Sorbinsäure* ist beim Erhitzen für sich weit beständiger als die β-Vinylakrylsäure; als

II.
$CH_2·CH:CH·CH_2$
$CH·CH:CH·CH$
$CH_2·CH:CH·CH_2$

I.
$CH_2·CH:CH·CH_2$
$CH_2·CH:CH·CH_2$

III.
$CH_3·CH·CH:CH·CH_2$
$CH_3·CH·CH:CH·CH_2$

IV.
$C_6H_5·CH·CH:CH·CH_2$
$C_6H_5·CH·CH:CH·CH_2$

jedoch 40 g derselben mit BaO erwärmt wurden, ergab sich, neben Methan, ein Öl (18 g), das aus *Dimethylcyklooktadiën* (III.) u. *Trimethyldicyklododekatriën*, $C_{15}H_{22}$, bestand. Ersteres ist ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl; Kp_{18}. 68—71°; D^{19}. 0,8623; n_D^{19} = 1,49036; Mol.-Refraktion 45,59. — Der KW-stoff $C_{15}H_{22}$ ging als gelbgrünes, stark lichtbrechendes Öl über; Kp_{15}. 85—87°; $D^{15,5}$. 0,9442; $n_D^{15,5}$ = 1,53321. — Zur Darst. der *Cinnamenylakrylsäure* wurden 90 g Zimmtaldehyd, 90 g Malonsäure und 70 g Pyridin 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und das Prod. in eisgekühlte verd. Schwefelsäure eingetragen. Die Ausbeute an aus verd. A. umkrystallisierter S. vom F. 165° betrug 68 g. — Als 40 g dieser S. mit 120 g BaO erhitzt wurden, ging ein flüssiges Destillat über, welches aus 2 g *Phenylbutadiën*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$ (Blättchen aus Ä.; F. 25°; Kp_{10}. 120—122°), und 20 g *Diphenylcyklooktadiën* (IV.) bestand; ein trimolekularer KW-stoff hatte sich in diesem Falle nicht gebildet. Verb. IV. ist eine gelbgrüne, blau fluoreszierende, dicke Fl. von angenehmem Geruch; Kp_{10}. 204—205°; $D^{15,5}$. 1,018. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2129—38. 21/6. [17/4.] Chem. Inst. d. Univ. Halle a. S.) Stelzner.

G. **Favrel**, *Einwirkung von Monochloracetessigester auf Diazochloride.* Das Verf. von Japp und Klingemann, wonach Methylacetetessigester mit Diazobenzolchlorid Benzolazopropionsäureäthylester liefert, hat der Vf. auf Chloracetessigester angewendet. Anilinchlorhydrat wurde diazotiert und mit Monochloracetessigester versetzt; dabei schied sich ein rotes Öl ab, das nach dem Eindampfen grofse, hellgelbe Krystalle ergab, die in A. umkrystallisiert wurden. Die Verb. ist das *Phenylhydrazon des Äthyloxalsäurechlorids*, F. 80—81° (das erste Beispiel eines von HCl sich ableitenden Hydrazons) und entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5N : NOH + CH_3CO \cdot CHCl \cdot CO_2C_2H_5 =$$
$$CH_3 \cdot COOH + C_6H_5 \cdot N \Big\langle {H \atop N : C(CO_2C_2H_5)—Cl}.$$

Analog erhält man bei der Anwendung von Paratoluidin statt Anilin das *Paratoluylhydrazon des Äthyloxalsäurechlorids* in gelben Nädelchen, die sich am Licht verändern, F. 103—104°; Orthotoluidin liefert das entsprechende *Orthotoluylhydrazon*, kleine, blafsgelbe Nadeln, F. 74—75°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1312—13. 2/6.) Böttger.

V. **Paolini**, *Über die α-Oxyglutarsäure und die Einwirkung von Brom auf die Glutarsäure.* Bei — allerdings vergeblichen — Verss., die Konstitution der von Balbiano (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. 422; C. **99**. II. 114) bei der Zers. der Bromlaktonsäure, $C_6H_{11}BrO_4$, durch Alkalien erhaltenen zweibasischen *Säure* $C_{12}H_{22}O_4$, bezw. $C_{12}H_{20}O_4$ aufzuklären, ging Vf. von der *Glutarsäure* aus. Dieselbe liefert bei der Bromierung und darauffolgenden Abspaltung von HBr als Hauptprod. die *Pentan-2,5-olidsäure* (I.), die bei der Hydrolyse die *α-Oxyglutarsäure*, HOOC·CH(OH)$CH_2 \cdot CH_2$COOH, bildet. Dabei entsteht gleichzeitig neben der Pentan-2,5-olidsäure unter CO_2-Abspaltung das *γ-Butyrlakton* (II.), das durch sein Oxy-

I. $HOOC \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO}$ (CH und CO durch O verbunden) II. $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO}$ (CH₂ und CO durch O verbunden)

dationsprod., die *Bernsteinsäure*, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, charakterisiert wurde. Die α-Oxyglutarsäure geht unter Wasserabspaltung aufser in die Pentan-2,5-olidsäure [vgl. Woulf (Liebig's Ann. **260—261**. 129)] noch in die ungesättigte *Glutakonsäure*, $HOOC \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, über, denn das Gemisch derselben gab bei der Bromierung unter Umlagerung die durch Auwers (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2230) bereits bekannte *Dibromglutarsäure*, $HOOC \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$, neben einer nicht rein erhaltenen Br-haltigen sirupösen *Säure*.

Experimenteller Teil. 5 g Glutarsäure wurden 5—6 Stdn. im Einschmelzrohr mit 2,02 ccm Brom auf 115—120° erhitzt und das Rk.-Prod., in w. W. gel., mit überschüssigem $ZnCO_3$ $^1/_2$ Stunde digeriert. Das sich beim Abkühlen nach dem Filtrieren abscheidende Zinksalz erwies sich als das bereits bekannte Salz der *α-Oxyglutarsäure*, $C_5H_6O_5Zn \cdot 3H_2O$. (Ausbeute an der Oxyglutarsäure etwa 60 % der angewandten Glutarsäure.) In den Mutterlaugen fand sich neben einem anderen etwa 3 % Brom enthaltenden Prod. das Zinksalz der *γ-Oxybuttersäure*, wie es sich aus der daraus gewonnenen *Bernsteinsäure*, $C_4H_6O_4$, ergab. — Daſs bei der Entwässerung der aus dem Zinksalz, $C_5H_6O_5Zn \cdot 3H_2O$, erhältlichen Hydroxyglutarsäure ein Gemisch von *Glutakonsäure* und Pentan-2,5-olidsäure entstanden, folgt daraus, daſs beim vier- bis fünfstündigen Erhitzen des Gemisches (5 g) mit einer Lösung von 2,1 ccm Brom in 10,15 ccm CCl_4 auf 135—140° die *Dibromglutarsäure* von AUWERS (l. c.) $C_5H_6O_4Br_2$, F. 169—170° neben einer nicht näher aufgeklärten Br-haltigen Substanz entstand. (Gaz. chim. ital. **32**. I. 402—9. 12/6. [4/2.] Rom. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH.

T. S. Patterson, *Der Einfluſs von Lösungsmitteln auf die Drehung optisch aktiver Verbindungen. Teil III Einfluſs von Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol und Mesitylen auf die Drehung von Weinsäureäthylester.* Bzl. bewirkt in verd. Lsgg. eine geringe Erniedrigung der spezifischen Drehung des gelösten *Weinsäureäthylesters*; Toluol übt einen stärkeren Einfluſs in derselben Richtung aus, und dieser Einfluſs wird bei den anderen Lösungsmitteln gröſser und gröſser in der Reihenfolge, in welcher sie oben aufgeführt sind. Im Falle des Benzols, Toluols, o- und m-Xylols existiert nicht nur eine Konzentration minimaler, sondern auch eine solche maximaler Drehung, welche bei einer gröſseren Verdünnung liegt. Die Konzentrationsdrehungskurve für p-Xylol und Mesitylen zeigt nur einen Knickpunkt.

Es wurde ferner die Beziehung zwischen molekularem Lösungsvolum und Drehung untersucht, wobei sich ergab, daſs das Verhalten im allgemeinen, wenn auch nicht ohne Ausnahme, dasselbe ist, wie bei den monohydrischen Alkoholen; wenn das gelöste Äthyltartrat ein gröſseres molekulares Lösungsvolum hat, als der reine Ester, ist die Drehung entsprechend niedrig. Ebenso werden die Beziehungen zwischen Drehung, latenter Verdampfungswärme des Lösungsmittels und Oberflächentension desselben betrachtet. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 133. 12/6. [28/5.*].) FAHRENHORST.

T. S. Patterson, *Der Einfluſs von Lösungsmitteln auf die Drehung optisch aktiver Verbindungen. Teil IV Einfluſs des Naphtalins auf die Drehung von Weinsäureäthylester.* Es ergab sich, daſs Naphtalin sich in seinem Verhalten weit von den Benzol-KW-stoffen unterscheidet. Denn es wirkt auf die Drehung des gelösten Weinsäureäthylesters erhöhend ein und zeigt in dieser Hinsicht sowohl als auch in derjenigen des Einflusses der Temperaturveränderung ein dem W. analoges Verhalten. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 133—34. 12/6. [28/5.*].) FAHRENHORST.

G. Schroeter und **Leonhard Schmitz**, *Über Citronensäuredimethylester (Citrodimethylestersäure).* Die überraschende Leichtigkeit, mit welcher sich A. aus dem *α*-Anilinobrenzweinesteramid und *β*-Anilinotricarballyldiesteramid (vgl. die beiden Reff. auf S. 206 u. 207) abspaltet, ist vielleicht auf den Einfluſs der Anilinogruppe zurückzuführen. Die Vff. wollen deshalb in gleicher Richtung die der Anilinotricarballylsäure entsprechende Hydroxyverb., d. h. die *Citronensäure*, untersuchen. — Über die sauren Ester dieser S. ist Genaueres noch nicht bekannt. Den *Dimethylester* erhält man leicht durch einstündiges Kochen von 50 g Citronensäure mit 240 g Methylalkohol + 2 g Schwefelsäure, Verd. mit Kalkwasser, Neutralisieren mit Ca-Carbonat, Befreien des Filtrates von Methylalkohol und W. durch Eindampfen unter vermindertem Druck, Digerieren des Rückstandes mit 100 ccm W., Zerlegen des Ca

Salzes mit konz. Salzsäure und Umkrystallisieren des Rohesters (gegen 40 g) aus W. Prismen oder Nadeln der Zus. $C_8H_{12}O_7 + H_2O$, die unscharf nach vorhergehendem Erweichen bei 125—126° schm.; wl. in k. W., A., Essigester, Aceton, Chlf.; swl. in Ä.; bei längerem Erhitzen auf 100° entweicht, neben W., in kleinen Mengen ein festes Sublimat; bei der Dest. unter 16 mm Druck gehen W. und Methylalkohol über, dann folgt bei 170—200° ein teilweise erstarrendes Öl, welches aus *Citronensäureanhydridmethylester*, $C_3H_4(OH)(COOCH_3)<{CO \atop CO}>O$, und anderen Prodd. zu bestehen scheint. — Für die Citrodimethylestersäure kommen die Formeln $CH_3OOC\cdot CH_2\cdot C(OH)(COOH)\cdot CH_2\cdot COOCH_3$ u. $CH_3OOC\cdot CH_2\cdot C(OH)(COOCH_3)\cdot CH_2\cdot COOH$ in Betracht. Gegen erstere spricht, daſs die Oxydation mit $KMnO_4$ keinen Acetondicarbonsäureester ergab, während DENIGÈS (Ann. Chim. Phys. [7] **18**. 413; C. **1900**. I. 328) aus Citronensäure auf gleichem Wege leicht Acetondicarbonsäure erhielt. Es soll versucht werden, den symmetrischen Dimethylester durch Anlagerung von HCN an den Acetondicarbonsäureester und Verseifen des Nitrils zu gewinnen. — Ein Citronensäuredimethylester von unsymmetrischer Konstitution müſste dagegen eine Racemverbindung sein; die Spaltungsverss. mit dem von den Vff. erhaltenen Ester sind indessen noch nicht beendet. — Salze des Citronensäuredimethylesters: Ca-Salz, $(C_8H_{11}O_7)_2Ca$. Pulver; sll. in W., l. in A. — Ag-Salz, $C_8H_{11}O_7Ag$. Voluminöse Blättchen aus A. — Cu-Salz, $(C_8H_{11}O_7)_2Cu + H_2O$. Blaue, durchsichtige Krystalle; swl. in W. — Brucinsalz. Zu Warzen vereinigte Nädelchen aus A.; F. 177° unter Zers.; l. in W., Methylalkohol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2085—88. 7/6. [27/5.] Chem. Inst. d. Univ. Bonn.) STELZNER.

A. Lapworth und **A. C. O. Hann**, *Derivate der Butyrylbrenztraubensäure.* Vff. studierten die Einw. von Oxalsäureäthylester und Na auf Benzylidenisopropylmethylketon, wobei folgende neuen Verbb. erhalten wurden: *Benzylidenisopropylmethylketon* $CH(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH:CH(C_6H_5)$, Öl, Kp. 274—276°, *Oxim*, F. 131—132°, *Semicarbazon*, F. 166—167°. — *Isobutyrylbrenztraubensäureäthylester*, $CH(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOC_2H_5$, aus Isopropylmethylketon, Oxalsäureäthylester und Na-Äthylat; fast farbloses Öl, Kp. 230—232° unter Zers., wird bei —15° nicht fest. Das Cu-, Ni-, Ca-Salz und andere Derivate wurden ebenfalls dargestellt. Behandelt man unter Einhaltung gewisser Bedingungen den Ester mit konz. KOH-Lsg. und die entstehende Lsg. mit konz. HCl, so fällt *saures Isobutyrylbrenztraubensaures Kalium*, $(C_7H_{10}O_4)_2\cdot C_7H_9O_4K$ in quadratischen Platten aus. Seine Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ rot, mit überschüssigem Alkali gelb. Es wird nur durch groſsen Überschuſs von Mineralsäure zers. Ein analoges Na-Salz konnte nicht dargestellt werden. — *n-Butyrylbrenztraubensäureäthylester*, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOC_2H_5$, ist in seinen Eigenschaften der beschriebenen Isoverb. ähnlich. Bei Hydrolyse mit KOH entsteht das wl. *saure K-Salz der n-Butyrylbrenztraubensäure* $(C_7H_{10}O_4)_2\cdot C_7H_9O_4K$, asbestartige Nadeln, sehr beständig gegen SS. Ein entsprechendes Na-Salz wurde auch in diesem Falle nicht erhalten. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 141—42. 12/6. [5/6.*].) FAHRENHORST.

H. O. Jones u. **O. W. Richardson**, *Die Zersetzung des Oxalessigsäurehydrazons in wässeriger und saurer Lösung und eine neue Bestimmungsmethode der Konzentration von Wasserstoffionen in Lösung.* Beim Erhitzen des Hydrazons der *Oxalessigsäure* mit verd. SS. entstehen gleichzeitig Brenztraubensäurehydrazon und CO_2 und Pyrazoloncarbonsäure und W. (FENTON, JONES, J. Chem. Soc. London **79**. 92; C. **1901**. I. 168. 303), und die Mengen der ersteren Prodd. stehen im umgekehrten Verhältnis wie die Konzentrationen der Wasserstoffionen in den angewandten Lsgg. Zur Erklärung dieser Beobachtungen wurde die Hypothese aufgestellt, daſs das

negative Ion des Oxalessigsäurehydrazons beim Erhitzen die erste der erwähnten Zersetzungen, das undissociierte Molekül dagegen die zweite erleidet.

Wie nun neue Verss. zeigen, lassen sich die Resultate besser durch die Annahme erklären, daſs die Gröſse der Zersetzung in Brenztraubensäurehydrazon proportional der Konzentration des Oxalessigsäurehydrazons, und der Betrag der B. der Pyrazoloncarbonsäure gleichzeitig proportional der Konzentration der ursprünglichen Substanz und der Wasserstoffionen ist. Die Unters. der Rk. geschah derartig, daſs sowohl die bei konstanter Temperatur (ca. 80°) entwickelte CO_2-Menge, als auch der bei 100° abgegebene Gesamtgehalt an CO_2 bestimmt wurde, wobei in beiden Fällen W. u. H_2SO_4 verschiedener Konzentration gebraucht wurden. Die Resultate stimmen mit den Forderungen der neuen Hypothese überein. — Nach beiden Theorien genügt die erzeugte CO_2-Menge der Gleichung:

$$\log. \left[\frac{1}{1-\frac{C_2}{[C_2]_\infty}}\right] = \beta t,$$

worin C_2 die Konzentration des Brenztraubensäurehydrazons (oder entwickelte CO_2-Menge) zu einer Zeit t, $[C_2]_\infty$ seine Endkonzentration und β eine Konstante bedeutet. Die alte Hypothese von Fenton und Jones erfordert ein Abnehmen von β mit steigender Konzentration der Wasserstoffionen, die neue Hypothese aber ein Anwachsen. Und die experimentellen Resultate ergaben, daſs das letztere wirklich der Fall ist.

Es wurde ferner eine schnelle und einfache Methode zur Bestimmung der Konzentration von H-Ionen in Lsg. ausgearbeitet und geprüft. Ebenso wurden Verss. angestellt mit dem sich analog zersetzenden p-Bromphenylhydrazon der Oxalessigsäure, deren Ergebnisse auch mit den Forderungen der neuen Theorie im Einklang standen. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 140—41. 12/6. [5/6.*].) Fahrenhorst.

H. O. Jones u. O. W. Richardson, *Die Dissociationskonstanten der Oxalessigsäure und ihres Hydrazons.* Vff. bestimmten die Dissociationskonstanten der Oxalessigsäure und ihres Phenylhydrazons. Sie untersuchten die Leitfähigkeit von Lsgg. beider Verbb. bei 25° und fanden folgende Werte: Oxalessigsäure, K = 1,33, Oxalessigsäurephenylhydrazon, K = 0,11. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 141. 12/6. [5/6.*].) Fahrenhorst.

Fr. Kutscher, *Zur Kenntnis der Amidosäuren der Reihe* $C_nH_{2n+1}NO_2$. Die Silberverbb. der Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ sind bis jetzt für die Abscheidung dieser SS. nicht benutzt worden, obgleich einige derselben wegen ihrer geringen Löslichkeit sehr gut dazu geeignet sind. Es lassen sich diese Silberverbb. sehr leicht auf folgende Weise darstellen. Man versetzt die wss. Lsg. der Amidosäure mit konz. $AgNO_3$-Lsg. (auf 1 Mol. Amidosäure etwas mehr als 1 Mol. $AgNO_3$) und giebt unter Umrühren klares, kaltgesättigtes Barytwasser hinzu, wobei sich das zunächst ausfallende Silberoxyd sofort wieder löst und gleichzeitig die Silberverb., wenn sie swl. ist, in krystallinischer Form abzuscheiden beginnt. Man fährt mit dem Zusatz des Barytwassers fort, bis die Fl. einen gelblichen Farbenton angenommen hat. Die B. der Silberverbb. geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2R \cdot COOH + 2AgNO_3 + Ba(OH)_2 = 2R \cdot COOAg + Ba(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Von den dargestellten Silberverbb. ist das Glykokoll- u. Leucinsilber swl., das α-Alanin- und Sarkosinsilber dagegen ll.; die beiden letzteren bleiben daher gel. Glykokoll und α-Alanin lassen sich auf diese Weise leicht trennen. — Diese Silberverbb. sind in hohem Grade zur Identifizierung der Amidosäuren geeignet. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **26**. 588-92. 29/5. Marburg. Physiolog. Inst.) Düsterbehn.

L. Balbiano, *Über ein neues Glykokollanhydrid.* (Gaz. chim. ital. **32.** I. 410 bis 418. — C. **1901.** II. 193). Roth.

J. L. Baker, *Einwirkung von Diastase aus ungekeimter Gerste auf Stärke.* Teil I. Wirkt die Diastase aus ungekeimter Gerste bei 50° auf eine Lsg. von l. Stärke ein, so schreitet die Hydrolyse fort, bis nach 1—1½ Stunden die Konstanten des gelösten Stoffes die Werte $[\alpha]_{D_{3,86}}$ = 160—165° und $R_{3,93}$ = 60—65° erreichen. Dann tritt eine Verlangsamung der Rk. ein, und nach 96 Stunden wächst die Reduktionsfähigkeit nur bis $R_{3,93}$ = 70°, während mit Jod noch Bläuung auftritt. Eine Prüfung nach 1½—2 Stunden ergab als einzige Prodd. der Rk. ein Dextrin und Maltose. Nach 24 Stunden konnte die Ggw. von Glucose nachgewiesen werden, deren Menge proportional der Zeit der Einw. zunahm. Das durch Fällung mit A. aus den Umwandlungsprodd. isolierte Dextrin gab eine blaue Jodrk. und zeigte $[\alpha]_{D_{3,86}}$ = 190—195° und Reduktionsfähigkeit $R_{3,93}$ = 0,55—1°. Die alkoh. Lsgg., aus welchen das Dextrin gefällt war, enthielten Maltose, bei längerer Versuchsdauer Glucose, aber keine Spur eines weniger komplexen Dextrins, als das oben beschriebene.

Die Einw. von Gerstediastase auf das isolierte Dextrin ist eine sehr langsame, die Konstanten der Lsg. nach 90stündiger Dauer bei 45—50° waren $[\alpha]_{D_{3,86}}$ = 160°, $R_{3,93}$ = 32°. Die Prodd., welche mit Jod eine Bläuung gaben, bestanden aus Maltose, Glucose und unverändertem Dextrin. Die Ggw. von Glucose konnte nach 18 Stunden konstatiert werden, ihre Menge hatte aber nach 90 Stunden nur wenig zugenommen. Malzdiastase wirkt auf das Dextrin energischer ein. Nach 18 Stdn. bei 55° gab die Lsg. keine Rk. mehr mit Jod und zeigte $[\alpha]_{D_{3,86}}$ = 149,3 u. $R_{3,93}$ = 50—51°. Die entstandenen Prodd. waren Maltose, eine Mischung von Achrodextrinen und beträchtliche Mengen Glucose. Da Maltose von Gerstediastase nicht angegriffen wird, mufs die bei verlängerter Einw. der Diastase auf l. Stärke gebildete Glucose aus dem Dextrin entstanden sein. Gerstediastase verflüssigt Stärkebrei bei 50° vollständig innerhalb 2—3 Stunden unter B. des beschriebenen Dextrins und von Maltose. Das neu erhaltene Dextrin unterscheidet sich wesentlich von dem von Nägeli beschrieben und von Brown u. Morris neu untersuchten Amylodextrin, und Vf. bezeichnet es als *α-Amylodextrin.* (Proceedings Chem. Soc. **18.** 134—36. 12/6. [5/6.*].) Fahrenhorst.

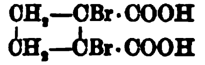
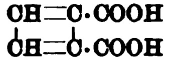
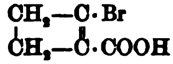
W. H. Perkin jun., *Die synthetische Darstellung von Kohlenstoffringen.* In seinem, von der Deutschen chemischen Gesellschaft am 3. Mai gehaltenen Vortrage gab Perkin zunächst eine Zusammenfassung der bisher bekannt gewordenen Methoden zur Darst. von Kohlenstoffringen mit 3—8 C-Atomen, dann erwähnte er die charakteristischen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften, speziell der magnetischen Drehung, von analogen Verbindungen mit offener und geschlossener Kette. Betrachtungen über die relative Leichtigkeit der Ringbildung und die Beständigkeit der Ringsysteme führten zu einer ausführlicheren Besprechung der Baeyer'schen Spannungstheorie, deren Voraussagungen sich besonders gut bei den cyklischen Systemen mit positivem Spannungswinkel erfüllt haben, während sich die Ringsysteme mit negativem Spannungswinkel (Hexa-, Hepta-, Oktomethylen) beständiger erwiesen als nach Baeyer's Theorie zu erwarten stand. — Für die Richtigkeit der Spannungstheorie sprechen unter anderem auch die von Stohmann ermittelten Verbrennungswärmen von Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylenderivaten. Der Vergleich der gefundenen Werte mit denen der entsprechenden aliphatischen, um H_2 reicheren Verbb. zeigt, dafs der Energieverlust infolge der Ringaufspaltung und Wasserstoffaufnahme beträgt beim:

Trimethylenring	37,1 Cal.	Pentamethylenring	16,1 Cal.
Tetramethylenring	39,9 „	Hexamethylenring	14,3 „

Aus der sich anschließenden Charakteristik der einzelnen Ringsysteme sei folgendes hervorgehoben: I. Der Trimethylenring. Nach vergeblichen Verss. von Reboul, das Trimethylen durch Einw. von Na auf Trimethylendibromid zu erhalten, gelang es Freund (Monatshefte f. Chemie 3. 626), die gleiche Rk. erfolgreich durchzuführen. Trimethylen giebt mit HJ Propyljodid, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot J$, und mit Schwefelsäure *n*-Propylsulfat, $(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2SO_4$; von Brom wird es langsam in Trimethylendibromid, $Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br$, umgewandelt. Das isomere Propylen, $CH_3\cdot CH : CH_2$, liefert dagegen mit den gleichen Reagenzien Isopropyljodid, $CH_3\cdot CHJ\cdot CH_3$, *i*-Propylsulfat, $[(CH_3)_2CH]_2SO_4$, und Propylendibromid, $CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot Br$. — In den Additionsrkk. weisen Trimethylen und seine Derivate den Charakter α,γ-ungesättigter Körper in so hohem Maße auf, daß es für den bei der Einw. von Äthylendibromid auf Na-Malonester entstehenden Ester, $C_3H_4(COOC_2H_5)_2$, längere Zeit zweifelhaft blieb, ob in ihm der Vinylmalonester, $CH_2 : CH\cdot CH(COO\cdot C_2H_5)_2$ (Fittig), oder der Trimethylen-1,1-dicarbonsäureester, $\overset{CH_2}{\widehat{CH_2-C(COOC_2H_5)_2}}$ (Perkin), vorlag. Schließlich gaben die Größenordnung der magnetischen Drehung und die Beobachtung, daß sich der Ester mit Na-Malonester zu Butan-1,1,4,4-tetracarbonester, $(C_2H_5O_2C)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(COOC_2H_5)_2$, vereinigt, den Ausschlag zu Gunsten der cyklischen Formel. — In ähnlicher Weise war es nicht ganz leicht zu entscheiden, ob das aus Acetopropylbromid mit festem Kali, sowie auch aus Na-Acetessigester + Äthylenbromid, Verseifen des sich bildenden Esters und Abspalten von 1 Mol. CO_2 erhältliche Keton, $CH_3CO\cdot C_3H_5$, Vinylaceton, $CH_2 : CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, oder Acetotrimethylen, $CH_3\cdot CO\cdot \overset{CH_2}{\widehat{CH-CH_2}}$, darstellte, im besonderen weil dieses Keton in noch stärkerem Maße als Trimethylen und dessen Carbonsäuren die Eigenschaften einer ungesättigten Verb. besitzt. Schließlich ließen auch hier der Wert der magnetischen Drehung u. die Oxydation, welche nach Idzkowska u. Wagner Trimethylenglyoxylsäure, dann Trimethylencarbonsäure ergiebt, die fragliche Verb. als Trimethylenderivat erkennen. — Die Trimethylen-1,2-dicarbonsäure, welche in einer *cis*- und *trans*-Form bekannt ist, und deren 3,3-Dimethylderivat, die Caronsäure, sind weit beständiger als die 1,1-Dicarbonsäure. — Erwähnt sei noch, daß auch Derivate des ungesättigten Dreiringes Cyklopropen, $\overset{CH}{\widehat{CH_2-CH}}$, erhältlich waren (Feist, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 750. 759).

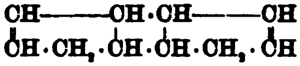
II. Der Tetramethylenring. Das Tetramethylen, $CH_2{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2$, ist noch nicht bekannt, dürfte aber, sobald die Ausgangsmaterialien besser zugänglich sein werden, durch Reduktion seines Monobromderivates oder durch Einw. von Na, event. Zn, auf Tetramethylendibromid zu gewinnen sein. Die Dest. von tetramethylencarbonsaurem Ca mit Kalk ergab statt Tetramethylen nur Äthylen. — Die Tetramethylenderivate sind im allgemeinen viel beständiger als die Abkömmlinge des Trimethylens. Man erhält den 1,1-Dicarbonsäureester aus Trimethylendibromid u. Na-Malonester. Die in der *cis*- u. *trans*-Form bekannte 1,2-Dicarbonsäure bildet sich durch Einw. von Brom auf die 1,4-Dinatriumverb. des Butan-1,1,4,4-tetracarbonsäureesters, Verseifen des Prod. und Abspalten von 2 CO_2 durch Erhitzen. — Die ebenfalls in der *cis*- und *trans*-Modifikation beschriebene Tetramethylen-1,3-dicarbonsäure erhielt Markownikoff (Liebig's Ann. 208. 333) als erstes Tetramethylenderivat durch Behandeln von α-Chlorpropionester mit Na-Äthylat; die gleiche S. bildete sich bei der Kondensation von Malonester mit Formaldehyd, Verseifen des entstandenen Tetracarbonsäureesters u. Abspalten von 2 CO_2. — Die *cis*-1,2-Dibromtetramethylen-1,2-dicarbonsäure (I.) gab mit Kali nicht die erwartete Cyklotetradiëndicarbonsäure

(II.), sondern unter Austritt von nur 1 Mol. HBr und Abspaltung von CO_2 die Bromcyklotetrencarbonsäure (III.). — Aus dem Dimethylester der Dibromsäure er-

I.  II.  III. 

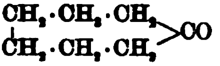
zeugte alkoh. Kali Cyklotetren-1,2-dicarbonsäure, bei Anwendung von KJ entstand sehr glatt der Dimethylester letzterer S.

III. Der Pentamethylenring. Die synthetische Darst. der Pentamethylenderivate ist analog derjenigen der Tetramethylenabkömmlinge. Das Cyklopenten (IV.) erzielten Wislicenus und Gärtner (Liebig's Ann. **275**. 321; vergl. Meiser, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2049; C. **99**. II. 367) durch Behandeln des Brom- und Jodpentamenthylens mit alkoh. Kali. Auch das Cyklopentadiën (V.) ist bekannt (Thiele, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 666; **34**. 68; Liebig's Ann. **314**. 296; C. **1900**. I. 807; **1901**. I. 310. 312; Noeldechen, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3348; C. **1901**. I. 104); die von 160—175° sd. Fraktion des Steinkohlenteers enthält nach Krämer und Spilker (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 553; C. **96**. I. 844) das Dicyklopentadiën (VI.), welches sich bei längerem Erhitzen zu dem monomolekularen KW-stoff (V.) depolymerisiert.

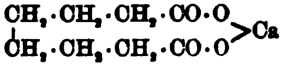
IV. V. VI. 

IV. Hexa-, Hepta- und Oktomethylenderivate. Für die Darst. von Hexamethylenderivaten sind mehrere Wege gangbar, doch sind bisher nur relativ wenige Verbb. dieser Art bekannt, welche gröfstenteils durch Reduktion der entsprechenden Benzolderivate gewonnen wurden. — Aus der Heptamethylenreihe sind nur ganz wenige Vertreter dargestellt worden. Das Suberon (VII.) bildet sich in geringer Menge bei der Dest. von korksaurem Ca (VIII.), und die Heptamethylencarbonsäure läfst sich in sehr schlechter Ausbeute aus Hexamethylendibromid nach dem Malonesterverf. bereiten. — Ketocyklooktan (IX.), das einzige, bisher bekannt

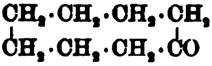
VII.



VIII.

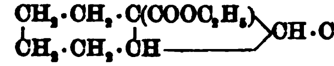
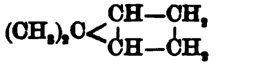


IX.



gewordene Cyklooktanderivat, entsteht in minimaler Quantität bei der Destillation von azelainsaurem Ca; durch Oxydation geht es in Korksäure über (Derlon, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1960; C. **98**. II. 758.)

V. Bicyklische Ringsysteme. Durch ihre nahen Beziehungen zur Terpen- und Camphergruppe dürfen die cyklischen KW-stoffe mit Brückenbindung ein besonderes Interesse beanspruchen. Die erste Synthese derartiger Substanzen führten Braren u. Buchner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3454; C. **1901**. I. 112) aus, welche aus Tetrahydrobenzoësäureester und Diazoessigester den Norcaran-1,2-dicarbonsäureester (X.) bereiteten. In neuerer Zeit sind von Thorpe u. Perkin (J. Chem. Soc. London **79**. 729; C. **1901**. II. 109) umfassendere Unterss. über Abkömmlinge des Dimethyldicyklopentans (XI.) ausgeführt worden, welche von der β-β-Dimethylglutarsäure ausgingen.

X.  XI. 

Am Schlusse seines Vortrages lenkte Perkin die Aufmerksamkeit seiner Zuhörer darauf, dafs auf dem Gebiet der cyklischen Kohlenstoffketten noch die folgenden wichtigen Probleme der weiteren Ausarbeitung harren: 1. Die Weitererforschung der B. und der Beständigkeit von Derivaten der Kohlenstoffringe. 2. Die Bearbei-

tung ungesättigter cyklischer Kohlenwasserstoffe speziell in der Richtung, ob derartige Drei-, Vier- u. Fünfringe sich wie gewöhnliche, ungesättigte Verbb. verhalten, oder ob sie den Benzolderivaten näher stehen. 3. Die Auffindung weiterer Methoden zur Darst. von Ringen mit Brückenbindung, im besonderen von solchen Ringen, welche die Gruppierung $\cdot C(CH_3)_2 \cdot \overset{|}{C}:$ oder $\cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot \overset{|}{C}:$ enthalten. Hierbei dürfte sich auch die so wünschenswerte Aufklärung ergeben über die Ursachen jener merkwürdigen, in der Campher- und Terpengruppe recht häufigen Umlagerungen, für welche es bisher noch an einer überzeugenden Erklärung fehlt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2091—2129. 21/6. [3/5.*] The Owens College. Manchester.) Stelzner.

E. Wedekind, *Über eine neue Isomerie des asymmetrischen Stickstoffs.* Früheren Mitteilungen des Vf.'s zufolge (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 517. 3561; C. **99**. I. 841; **1900**. I. 287) existiert das *Benzylallylphenylmethylammoniumjodid* infolge der Ggw. eines a. N-Atoms in zwei stereoisomeren Formen. Wie sich aus folgendem ergiebt, gestattet auch die Ggw. von zwei a. N-Atomen im Mol. die Existenz stereoisomerer Ammoniumsalze. Von den beiden, vom Vf. in Gemeinschaft mit **R. Oechslen** aus Äthylenjodid und Tetrahydroisochinolin-N-essigsäureäthylester, bezw. aus Jodessigsäureäthylester und N-Äthenyl-bis-tetrahydroisochinolin dargestellten, stereoisomeren Salzen ist das erstere beständig, das letztere unbeständig. Zur Darst. der *beständigen Verbindung* $C_{28}H_{38}O_4N_2J_2$ wird ein Gemisch von 2 Mol. Tetrahydroisochinolin-N-essigsäureäthylester und 1 Mol. Äthylenjodid bis zur völligen Lsg. gelinde erwärmt, das Gemisch 8 Tage bei Seite gestellt und die zähflüssig gewordene M. aus A.-Ä. umkrystallisiert. Kleine Tafeln, F. 168—169° ohne Zers. Die isomere *unbeständige Verbindung* wird durch zweistündiges Erhitzen von N-Äthenyl-bis-tetrahydroisochinolin mit einem grofsen Überschufs von Jodessigsäureäthylester im Rohr auf 50° u. Auswaschen des erkalteten, zerriebenen Prod. mit Ä. gewonnen. Gelbes, krystallinisches Pulver, F. 52° unter Aufblähen der M., Abspaltung eines Mol. $CH_2J \cdot COOC_2H_5$ und B. der *Verbindung* $C_{24}H_{31}O_2N_2J$ vom F. 158°. Die gleiche Zers. tritt ein, wenn die Verb. aus A. oder Essigäther umkrystallisiert, mit W. erhitzt oder einige Zeit in einem verschlossenen Gefäfs aufbewahrt wird. — Das zur Darst. der letzteren Verb. erforderliche *N-Äthenyl-bis-tetrahydroisochinolin*, $C_{20}H_{24}N_2$, wurde durch 12-stündige Einw. von 2 Mol. Tetrahydroisochinolin u. 1 Mol. Äthylenbromid gewonnen; nahezu farblose Krystalle aus PAe.; F. 95°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1356—59. [9/6.*].) Düsterbehn.

René Dhommée, *Einige Benzylaminsalze.* Es wurden dargestellt: 1. Nitrat, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2, HNO_3$ (aus wss. Lsg. von Benzylamin und verd. HNO_3, in molekularen Verhältnissen), hexagonale, farblose Täfelchen, F. 136°, l. in W. und A., unl. in Ä., zers. sich in Aceton. — 2. Saures Sulfat, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2, H_2SO_4$, farblose Nädelchen, F. 93°, sll. in W., l. in Aceton und A., unl. in Ä. — 3. Borat, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2, 2B_2O_3)_2 + 3H_2O$, kleine, farblose Täfelchen, zers. ohne Schmelzen über 200°, l. in W., wl. in A. und Aceton, unl. in Ä. — 4. Neutrales Chromat, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2CrO_3 + 2H_2O$, goldelbe Blättchen, zers. ohne Schmelzen bei 60°, l. in W., unl. in Ä., zers. in Aceton und A. — 5. Neutrales Oxalat, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2C_2O_4H_2$, farblose Prismen, F. 195°, l. in W., beinahe unl. in A., unl. in Ä. und Aceton. — 6. Benzoat, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2, C_6H_5 \cdot COOH$, aus alkoh. Lsg. erhalten in feinen, farblosen Nadeln, F. 132—134°, l. in A., wl. in Ä., beinahe unl. in W., zers. in Aceton. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1313—14. 2/6.) Böttger.

P. Freundler, *Über den Benzolazobenzaldehyd.* Verbb. vom Typus $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot COR$ lassen sich aus Azobenzol oder dessen Derivaten mit Hilfe der Friedel-Craft'schen Rk. nicht darstellen (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 465; C. **1902**.

I. 754). Man gelangt dagegen, wie Vf. jetzt gefunden hat, sehr leicht zu derartigen Verbb., wenn man Gemische von Nitroverbb. dem für Hydrazo- und Azokörper üblichen Darstellungsverf. unterwirft. — Zur Darst. des Benzolazobenzaldehyds $C_{13}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ löst man äquimolekulare Mengen von Nitrobenzol (50 g) und vom Dimethylacetal des p-Nitrobenzaldehyds (80 g) in 500 ccm 80%ig. A., setzt 90 g 36%ig. Natronlauge zu, erhitzt die Lsg. auf 80°, behandelt sie mit Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung, filtriert h. und verwandelt die gebildeten Hydrazoverbb. durch gelbes HgO in die entsprechenden Azoverbb. Es entsteht hierbei ein Gemisch von Azobenzol, dem Monoacetal $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3)_2$ und dem *p-Azobenzacetal* $(CH_3O)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3)_2$, orangegelbe Blättchen, F. 118°, l. in sd. A. und Ä. Getrennt wird das Gemisch durch Krystallisation aus A., wobei sich die letztere Verb. zum gröfsten Teil abscheidet, und sodann durch fraktionierte Dest. im Vakuum. Durch $^1/_2$stündiges Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade werden die Acetale verseift.

Benzolazo-p-benzaldehyd, lachsfarbene, glänzende Blättchen aus Aceton, F. 120,5°, sublimiert leicht, l. in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe. Das *Phenylhydrazon* krystallisiert aus A. in swl. roten Nadeln vom F. 165—166°. — *p-Azobenzaldehyd* $CHO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, braunrote Blättchen, F. 237—238°, sublimiert bereits bei 220°, l. in sd. Amylalkohol und Nitrobenzol, fast unl. in den übrigen Lösungsmitteln. Das *Dihydrazon* krystallisiert aus Nitrobenzol in swl. dunkelroten Nadeln vom F. 278,5° unter Zers., l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv blauer Farbe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1359—61. [9/6.*].) DÜSTERBEHN.

H. Biltz, A. Maué und **Fr. Sieden**, *Addition von Phenylhydrazin-p-sulfosäure an Aldehyde.* Phenylhydrazin-p-sulfosäure giebt im Gegensatz zu Phenylhydrazin und dessen Substitutionsprodd. mit Aldehyden keine Kondensationsprodd., sondern unter Anlagerung ohne Wasseraustritt lockere Additionsverbb. Dieselben sind gelb gefärbt, in W. ll.; sie lassen sich bei vorsichtigem Arbeiten zum Teil aus W. umkrystallisieren; beim längeren Kochen mit W. zerfallen sie in die Komponenten; leichter erfolgt die Spaltung mit verd. SS. Die Na-Salze sind weifs oder hellgelb, beständiger als die freien Verbb. und aus w. W. unverändert krystallisierbar. Normale Hydrazonbildung durch Wasseraustritt war nicht herbeizuführen. Beim Phenylhydrazin selbst hatten schon BAEYER und KOCHENDORFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2190) ähnliche Additionsverbb. mit Resorcin, bezw. Phloroglucin erhalten. Nach WISLICENUS und SCHEIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3006. 4210) bilden Oxalessigsäure und Äthoxyoxalessigester mit Phenylhydrazin solche Verbb. Dieselben werden jedoch von den Entdeckern als unbeständig bezeichnet und als salzartige Verbb. aufgefafst, in denen das eine N-Atom fünfwertig fungiert. Die Vff. halten nun ihre Verbb. nicht für salzartige Verbb., weil sonst nicht verständlich wäre, warum die gegenüber dem Phenylhydrazin bedeutend schwächer basische Phenylhydrazin-p-sulfosäure so grofse Neigung zur B. solcher „salzähnlicher“ Verbb. zeigen sollte. Auch NEF (LIEBIG's Ann. **270**. 289. 300. 319) hat aus Brenztraubensäureanilid u. Benzoylameisensäuretoluid ähnliche Verbb. erhalten, die er als Phenylhydrazonhydrate auffafst. Auch die Vff. sprechen die von ihnen dargestellten neuen Verbb. als aldehydammoniakähnliche Anlagerungsprodd. an und formulieren sie in folgender Weise als Phenylhydrazonhydrate: $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(Benzaldehydphenylhydrazonsulfosäurehydrat)*. Die Vff. weisen noch auf die unverkennbare Analogie ihrer Verbb. mit den von DIMROTH u. ZOEPPRITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 984; C. **1902**. I. 869) unlängst beschriebenen Additionsprodd. aromatischer Amine an aromatische Aldehyde hin. — *Salicylaldehydphenylhydrazon-p-sulfosäurehydrat*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Man giebt zu einer h. wss. Lsg. von Phenylhydrazin-p-sulfosäure Salicylaldehyd, schüttelt die erkaltete Lsg. zur Entfernung des letzteren

mit Ä. aus und kühlt mit Eis ab. Es erfolgt die Abscheidung des Anlagerungsprod. in gelben Nädelchen. Durch Zusatz von konz. HCl kann man aus dem Filtrate noch weitere Mengen des Hydrats gewinnen, die jedoch HCl hartnäckig zurückhalten und erst nach monatelangem Stehen im Vakuum von derselben zu befreien sind. Die Verb. läfst sich nicht umkrystallisieren und zeigt keinen scharfen F. Zers. gegen 100—110°. Beim Kochen mit W. oder verd. SS. wird sie in den Aldehyd und die freie Sulfosäure gespalten. Die Herbeiführung der Hydrazonbildung durch Abspaltung von W. ist nicht gelungen. Na-Salz, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$, entsteht durch Zusatz von Salicylaldehyd zu einer Lsg. der Sulfosäure in W. und 10%iger NaOH. Hellgelbe, sechsseitige Blättchen aus h. W. Durch Zusatz von konz. HCl zur h. Lsg. des Salzes erfolgt B. der freien Säure unter Tiefgelbfärbung; kühlt man ab, so fällt nicht die S., sondern das Na-Salz aus. Es gelang nur die Darst. eines Mononatriumsalzes. — *Benzaldehydphenylhydrazonsulfosäurehydrat*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4SO_3H$. Man setzt zu einer sd. wss. Lsg. von Phenylhydrazinsulfosäure Benzaldehyd unter Umrühren, kühlt die dunkelrotbraune Lsg. rasch ab, äthert sie aus, um sie vom überschüssigen Benzaldehyd zu befreien, und verdunstet im Vakuum. Gelbe Krystallblättchen. Zers. bei 95°. Unbeständiger als das Salicylaldehydderivat. Ll. in W.; sonst in trockenem Zustand sehr wenig oder gar nicht l. Mit W. erfolgt Spaltung. Na-Salz. Die Darstellung erfolgt bei Zimmertemperatur. Krystallblättchen aus h. W. Beständiger als die freie S. — *Anisaldehydphenylhydrazon-p-sulfosäurehydrat*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, entsteht durch Vermischen der Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur. Kann bei einiger Vorsicht aus W. krystallisiert werden. Gelbe Nädelchen; F. 155—165° unter Zersetzung (sintern bei 120°). Durch Kochen mit W. wird es ebenfalls gespalten. Na-Salz, $C_{14}H_{15}N_2O_5SNa \cdot 5H_2O$. Weifse Blättchen. Analog wurde ein K- und NH_4-Salz erhalten. — *m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon-p-sulfosäurehydrat*, $C_{13}H_{13}N_3SO_6$, erhält man aus den Komponenten bei 70°. Citronengelbe (im trockenen Zustande orangegelbe) Prismen. Zersetzung bei 80—90°. Ist sehr hygroskopisch. Na-Salz, $C_{13}H_{12}N_3SO_6Na$. Gelbrote Krystallnadeln aus W.; wl. in W. — Auch Cuminaldehyd, Zimmt- und Valeraldehyd bilden Additionsprodd. Dieselben sind jedoch so wenig beständig, dafs ihre Reindarstellung nicht gelang. Traubenzucker bildet kein Additionsprod. — Beim Vergleich der Beständigkeit der Additionskörper von Phenylhydrazon-p-sulfosäure an Aldehyde u. Ketone erwies sich das von Sachs u. Kempff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1231; C. **1902**. I. 999) aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd dargestellte Hydrat als das relativ beständigste; daran schliefsen sich die Derivate des m-Nitrobenzaldehyds und Salicylaldehyds; weniger beständig sind schon die Benzaldehyd- und Anisaldehydadditionsprodd. Es zeigt sich, dafs die Anwesenheit acidifizierender Gruppen die Beständigkeit erhöht, im Gegensatz dazu das Vorhandensein alkalifizierender Gruppen dieselbe verringert. Fettaldehyde, sowie Ketone der beiden Reihen bilden keine Additionsverbb. (Ber. Dtch. chem. Ges. **35**. 2000—8. 14/6. [16/3.].) Hönigsberger.

E. B. Ludlam, *Die Darstellung gemischter Ketone durch Erhitzen der gemischten Kalksalze organischer Säuren.* Vf. hat die von Young (J. Chem. Soc. London **59**. 623) beschriebene Methode zur Darst. eines einfachen Ketons aus dem Ca-Salz der entsprechenden organischen Säure, welche in der Zersetzung des Salzes bei der Temperatur des siedenden Schwefels und Entfernung der Prodd. durch einen CO_2-Strom besteht, mit gutem Erfolg auf Mischungen von Ca-Salzen ausgedehnt. Er kommt dabei zu folgenden Schlüssen: 1. Die Zersetzung erstreckt sich nicht auf ein, sondern auf zwei Moleküle; — 2. es ist eine gröfsere Tendenz zur B. eines gemischten, als eines einfachen Ketons vorhanden; — 3. es ist vorteilhaft, das kostspieligere Salz mit einem Überschufs des billigeren zu destillieren, da dann aus

einem gegebenen Gewicht des ersteren eine größere Ausbeute an gemischtem Keton erhalten wird. (Proceedings Chem. Soc. 18. 132. 12/6. [28/5.*].) FAHRENHORST.

Maurice Delacre, *Untersuchungen über die schrittweise Synthese des Benzolringes.* 10. Mitteilung. Über die Destillation des α-Isodypnopinakolins. (Vergl. Bull. Acad. roy. Belgique **1900**. 68; C. **1900**. II. 255.) Das nach der von GESCHÉ (Bull. Acad. roy. Belgique **1900**. 293; C. **1900**. II. 256) ausgearbeiteten Methode zu gewinnende *α-Isodypnopinakolin*, $C_{32}H_{26}O$, liefert bei der Dest. im Vakuum (20 mm) in der Hauptsache eine bei ca. 300° destillierende Fl. und ein zwischen 300 und 380° übergehendes Harz. Erstere erwies sich als nahe verwandt, wenn nicht identisch, mit dem bei der Dest. des Dypnons und des Dypnopinalkolens resultierenden Prod., sie enthält Äthylbenzol, Allylbenzol, Benzaldehyd, Benzoësäure und Acetophenon. Das bei 300—380° übergehende Harz besteht zu etwa 50°/₀ aus einer Verb. von der Zus. $C_{32}H_{22}O$, dem *Pyrodypnopinakolin*, welches durch wiederholtes Umlösen des Harzes aus h. Essigsäure zunächst in Form einer Molekularverb. mit letzterer isoliert und von beigemengtem Triphenylbenzol befreit werden kann. Durch Erhitzen dieser Molekularverb. auf 150—160° oder auch durch Umkrystallisieren derselben aus A. erhält man das reine Pyrodypnopinakolin, $C_{32}H_{22}O$, farblose Krystalle, F. 166°, Kp. 465—475°; l. in 14 Teilen sd., 1000 Teilen k. Essigsäure, in 45 Teilen sd., 300 Teilen k. A., l. in weniger als 2 Teilen sd. Bzl., viel weniger l. in k. Bzl. Mit Eg., Aceton und Essigester liefert das Pyrodypnopinakolin Molekularverbb., denen die Formeln $2C_{32}H_{22}O + C_2H_4O_2$, $2C_{32}H_{22}O + C_3H_6O$ u. $2C_{32}H_{22}O + C_4H_8O_2$ zukommen. Die schon oben erwähnte Essigsäureverb. bildet weiße, perlmutterglänzende Plättchen vom F. 162°, von h. Aceton und h. Essigsäure wird sie in die Aceton-, bezw. Essigesterverb. umgewandelt. All diese Molekularverbb. liefern beim Erhitzen auf ca. 160° reines Pyrodypnopinakolin.

Unterwirft man das Pyrodypnopinakolin oder dessen Essigsäurederivat der Einw. von Na-Amalgam, so erfolgt Reduktion zu *Pyrodypnopinakolalkohol*, $C_{32}H_{24}O$, farblose, büschelartig vereinte Nadeln (aus A. oder Eg.), F. 156°, Kp_{15}. 310—328°; l. in 18—19 Teilen sd. A., swl. in k. A., l. in 3,6 Teilen h. Eg., ll. in Bzl. Bei längerem Kochen mit Eg. wird der Alkohol unter Abgabe von 1 Mol. H_2O in Pyrodypnopinalkolen, $C_{32}H_{22}$, übergeführt; bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck wird er in Benzaldehyd und einen festen, dem Triphenylmethan gleichenden KW-stoff zers., die gleiche Zers. tritt ein, wenn roher, nicht durch Krystallisation gereinigter Pyrodypnopinakolalkohol im Vakuum destilliert wird. Acetylchlorid, PCl_5, Eisessigchlorwasserstoff u. HJ wirken wasserentziehend, ein Acetylderivat war nicht zu erhalten. Konz. alkoh. KOH ist ohne Einw. — *Pyrodypnopinalkolen*, $C_{32}H_{22}$, ist am bequemsten durch schwaches Erwärmen des Pyrodypnopinakolalkohols mit Acetylchlorid zu gewinnen, der KW-stoff bildet weiße, seideglänzende Nadeln vom F. ca. 136°, oder dicke, glasartige Krystalle (nach G. CESÀRO rhombische Oktaeder) vom F. 154—156°; beide Modifikationen zeigen Kp_{15}. 330—333° u. sind l. in 100 Teilen sd., 900 Teilen k. A., in 7,25 Teilen sd., 60 Teilen k. Eg. und in 0,65 Teilen sd., 2,8 Teilen k. Bzl. — Mit HNO_3 behandelt, nimmt das Pyrodypnopinalkolen ein Atom O auf, ebenso wirken auffallenderweise Na-Amalgam und alkoh. NaOH, es resultiert *Dehydropyrodypnopinakolalkohol*, $C_{32}H_{22}O$, Krystalle, F. 203,5°, Kp. (im Vakuum) 300—320° unter Zers.; l. in 135 Teilen sd., 650 Teilen k. A., in 24 Teilen sd., 88 Teilen k. Eg. und in 4,8 Teilen sd, 35 Teilen k. Bzl. Mit Bzl. liefert der Körper eine Molekularverb.; HJ regeneriert Pyrodypnopinalkolen. — Durch Lösen des Alkohols in 30—35 Teilen Acetylchlorid unter schwachem Erwärmen erhält man das *Acetat des Dehydropyrodypnopinakolalkohols*, $CH_3CO_2C_{32}H_{21}$ (?), farblose Krystalle (aus Bzl.), F. 200°; l. in 2,9 Teilen sd., 3,9 Teilen k. Bzl., in 36,8 Teilen sd., 79 Tln. k. Eg. u. in 41 Tln. sd. A. Da diese Verb. bei der Verseifung nicht Dehydropyrodypnopinakol-

alkohol, sondern anscheinend einen KW-stoff liefert, so mufs ihre Konstitution vorläufig als zweifelhaft bezeichnet werden. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eg. wird die Verb. gleichfalls in einen, lange Nadeln vom F. ca. 140° bildenden KW-stoff verwandelt.

Durch Zinkäthyl wird Pyrodypnopinakolin ebenso wie durch Na-Amalgam lediglich zu Pyrodypnopinakolalkohol reduziert, doch ist die Ausbeute bei Anwendung von Zinkäthyl eine sehr schlechte, daneben erhält man meist noch geringe Mengen von Pyrodypnopinalkolen. HJ reagiert mit Pyrodypnopinakolin unter B. von Pyrodypnopinalkolen, wenn die Temperatur 150° nicht übersteigt; bei höherer Temperatur resultieren Triphenylbenzol, ein mit Wasserdampf flüchtiges, benzolartig riechendes Prod. und eine in sd. Eg. und alkoh. KOH unl. Substanz. Auf Pyrodypnopinakolalkohol wirkt HJ ebenso ein, wie auf das Pyrodypnopinakolin.

Über die chemische Konstitution des Pyrodypnopinakolins und seiner Derivate läfst sich noch nichts sicheres angeben; ebensowenig über die Beziehungen des Pyrodypnopinakolins zu dem α-Isodypnopinakolin. Zur Aufklärung dieser Fragen wird zweifellos das weitere Studium des Dehydropyrodypnopinakolalkohols wesentlich beitragen. (Bull. Acad. roy. Belgique **1902**. 251—88. 5/4.* Gent. Lab. de recherches.) HENLE.

F. E. Francis u. **E. B. Ludlam**, *Isomere Additionsprodukte des Methyl-, Äthyl- und Propylbenzylketons mit Benzylidenanilin. Teil IV.* Die Additionsprodd. wurden dargestellt in der Hoffnung, dafs sie einen Beweis für die Konstitution der tautomeren Formen liefern würden, in welchen derartige Verbb. aufzutreten vermögen. Methylbenzylketon liefert mit Benzylidenanilin ein *α-Additionsprodukt* vom F. 173°, welches bei Einw. von Piperidin in die *β-Modifikation*, F. 182°, und bei Einw. von Natriumäthylat in eine *Modifikation* vom F. 184° übergeht. Das Chlorhydrat der α-Form ist unbeständig, besitzt keinen bestimmten F., sondern zers. sich langsam zwischen 140 und 190°. — Propylbenzylketon lieferte eine ähnliche *α-Verbindung*, seidige Nadeln, F. 136°. Der F. steigt bei Einw. von Piperidin auf 142° u. mit Na-Äthylat auf 143°. — Aus Äthylbenzylketon wurde ein *α-Produkt* vom F. 161° u. daraus zwei andere Modifikationen vom F. 136°, bezw. 173° erhalten. Weder die ursprünglichen Ketone, noch eines der Additonsprodd. gab eine Färbung mit $FeCl_3$, und die FF. der β- und γ-Modifikationen sanken bei Umkrystallisation aus reinem Bzl. Infolge dieser Unbeständigkeit konnte der eigentliche Zweck der Arbeit nicht erreicht werden. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 132—33. 12/6. [28/5.*].) FAHRENHORST.

Heinrich Brunner, *Über Isosalicylsäure.* Vf. ergänzt seine frühere Mitteilung (Journal suisse de Chimie et Pharmacie **1902**. No. 11; C. **1902**. I. 1217), dieselbe durchaus bestätigend. Während die Ester der Salicylsäure mit Königsw. u. Bromkönigsw. analog wie die Salicylsäure reagieren, gelingt es nicht, ähnliche Rkk. mit den Methyloxybenzoësäuren zu erhalten, woraus wohl hervorgeht, dafs das Phenylhydroxyd u. nicht das Carboxyl die R. veranlafst. Da sich Salicylaldehyd mit Alkalien gelb färbt u. mit Brom ein gelbes Dibromderivat giebt, hält Vf. ihn für einen Isosalicylaldehyd. Durch Oxydation mit einer ammoniakal. Lsg. von Silberoxyd konnte aus ihm Isosalicylsäure hergestellt werden. (Chem.-Ztg. **26**. 541. 14/6. Lausanne.) WOY.

A. G. Perkin u. **E. Yoshitake**, *Bestandteile des Gambir- und Acaciakatechus.* Infolge der kürzlichen Veröffentlichung von KOSTANECKI und TAMBOR (S. 51) über Katechin sieht sich Vf. genötigt, die Resultate seiner Unters. schon jetzt mitzuteilen.

Das angewandte Gambirkatechu enthielt zwei Katechine b u. c, ein drittes (a) wurde aus Acaciakatechu isoliert. *Katechin b*, $C_{15}H_{14}O_6 \cdot 4H_2O$, bildet farblose Na-

deln, F. 175—177°, entsprechend GAUTIER's b-Katechin (Bull. Soc. Chim. Paris **30.** 567; C. **78.** 303), und liefert beim Schmelzen mit Alkali Phloroglucin, Protokatechusäure u. eine der Essigsäure gleichende S. *Disazobenzolverbindung*, $C_{15}H_{12}O_6(C_6H_5N_2)_2$ (ETTI, Monatshefte f. Chemie **2.** 552; C. **81.** 695), lachsrote Nadeln, F. 193—195°, liefert ein *Triacetylderivat*, $C_{15}H_9O_6(C_6H_5N_2)_2(C_2H_3O)_3$, orangerote Nadeln, F. 253—255°.

Pentabenzoylkatechin, $C_{15}H_9O_6(C_7H_5O)_5$, farblose Nadeln, F. 151—153°; *Tetrabenzoylkatechin*, prismatische Nadeln, F. 171—172°. Die Formeln der beiden letzteren Verbb. wurden durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode bestätigt.

Katechin c, $C_{15}H_{14}O_6$, ist nur in sehr kleiner Menge zugegen. Farbl. Prismen ohne Krystallwasser, F. 235—237°. Beim Schmelzen mit Alkali entsteht Phloroglucin u. Protokatechusäure. Die *Azobenzolverbindung*, $C_{15}H_{12}O_6(C_6H_5N_2)_2$, orangerote Nadeln, F. 215—217°, liefert ein *Acetylderivat*, F. 250—253°.

Katechin a, $C_{15}H_{14}O_6 \cdot 3H_2O$ (weniger wahrscheinlich $C_{14}H_{14}O_6 \cdot 3H_2O$), bildet farblose Nadeln, F. 204—205°, entsprechend GAUTIER's a-Katechin (l. c.). Die Alkalischmelze liefert Phloroglucin, Protokatechusäure und eine der Essigsäure ähnliche S. Die Formel wurde durch eine Molekulargewichtsbestimmung des *Pentabenzoylderivats*, prismatische Nadeln, F. 181—183°, bestätigt. *Azobenzolverbindung*, $C_{15}H_{12}O_6(C_6H_5N_2)_2$, Nadeln, F. 198—200°, liefert ein *Triacetylderivat*, $C_{15}H_9O_6(C_6H_5 \cdot N_2)_2(C_2H_3O)_3$, orangerote Blättchen, F. 227—229°.

Cyanomaklurin (J. Chem. Soc. London **67.** 939; C. **95.** II. 830), ein Bestandteil von Artocarpus integrifolia, enthält eine Phloroglucingruppe und ist wahrscheinlich mit diesen Katechinen isomer. (Proceedings Chem. Soc. **18.** 139—40. 12/6. [5/6.*].)

FAHRENHORST.

Rud. Wegscheider, *Über den Einflufs der Konstitution auf die Affinitätskonstanten organischer Säuren.* OSTWALD (Z. physik. Ch. **3.** 418; C. **89.** II. 14) hat zuerst gezeigt, dafs die Affinitätsgröfsen organischer SS. durch die Substituenten in gewisser, gesetzmäfsiger Weise beeinflufst werden. Diese Beziehungen sind bisher nur von BETHMANN (Z. physik. Ch. **5.** 394; C. **90.** II. 2) und von HOLLEMAN und DE BRUYN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20.** 360; C. **1901.** II. 1289) weiter ausgebaut worden. Vf. beschäftigt sich in der vorliegenden Abhandlung mit der Frage, wie Carboxyl als Substituent wirkt, und wie die Affinitätskonstanten zwei- und mehrbasischer SS. theoretisch berechnet werden können. Dazu müssen die den einzelnen Substituenten zukommenden Faktoren benutzt werden. Vf. hat deshalb die den Beobachtungen verschiedener Autoren u. eigenen Messungen (vgl. auch die folgenden Reff.!) entnommenen Faktoren für den Einflufs der Substitution auf die Affinitätskonstanten von Carbonsäuren in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen bezeichnen den Faktor, mit dem die Affinitätskonstante einer Monocarbonsäure zu multiplizieren ist, wenn die betreffende Gruppe an Stelle eines an das Kohlenstoffskelett gebundenen Wasserstoffatoms in der betreffenden Stellung eintritt. Sie gelten nur für gesättigte SS. der Fettreihe und nur für solche, bei denen Stereoisomerie nicht in Betracht kommt (s. folgende Tabelle).

Aus den Zahlen ergeben sich die folgenden Gesetzmäfsigkeiten: 1. Die Faktoren für Halogene nehmen in der Regel vom Chlor zum Jod ab. — 2. In der Fettreihe nehmen die Faktoren für den Einflufs negativierender Substituenten mit steigender Zahl der zwischen das Carboxyl und den Substituenten eingeschobenen Kohlenstoffatome erst rasch, dann langsam ab; von der δ-Stellung an sind die Änderungen nur noch gering. Diese Erscheinung steht nicht im Einklang mit der vielfach gemachten Annahme, dafs Substituenten in γ- oder δ-Stellung dem Carboxyl räumlich näher seien, als solche in β-Stellung. Diese Annahme ist mindestens dahin abzuändern, dafs die räumliche Annäherung der Substituenten in γ- oder δ-Stellung nicht regelmäfsig vorhanden, sondern nur bei geeigneten Bedingungen (Anhydridbildung) leicht

herstellbar ist. — Der Einfluſs von Alkyl in α-Stellung wird je nach der Konstitution durch drei verschiedene Faktoren ausgedrückt. Von der β-Stellung an befolgen die Alkyle die unter 2. mitgeteilte Regel; der negativierende Einfluſs geht in diesem Falle mit steigender Entfernung vom Carboxyl in einen positivierenden über. —

Radikal	Stellung in gesättigten Ketten der Fettreihe								Stellung im aromatischen Kern		
	α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	o	m	p
Cl . . .	90	6,2	2,0	1,27	—	—	—	—	22	2,58	1,55
Br . . .	76	7,3	1,76	1,19	—	—	—	—	24	2,28	—
J . . .	42	6,72	1,53	1,06	—	—	—	—	—	2,72?	—
Fl . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,3	—
CN . . .	205	—	—	—	—	—	—	—	—	3,3	—
NO_2 . .	—	12,5	—	—	—	—	—	—	103	5,75	6,60
OH . .	8,4	2,31	—	—	—	—	—	—	17	1,45	0,48
OCH_3 . .	18,6	—	—	—	—	—	—	—	1,36	1,08	0,53
OC_2H_5 .	13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SH . . .	12,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH_3 . .	{0,74; 1,10; 0,62}	1,12	1,00	0,90	0,90	1,10?	0,78?	—	2,0	0,86	0,85
C_2H_5 . .	{0,83; 1,31; 0,66}	1,20	0,98	0,81	0,99?	0,85	—	—	—	—	—
C_6H_5 . .	3,1	1,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO_2CH_3 .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11	—
COOH .	34	2,41	1,67	1,2	1,2	1,2	—	1,2	10,2	2,39	2,62
$COOCH_3$.	—	2,4	—	—	—	—	—	—	11,0	—	2,8
$COOC_2H_5$	27	2,25	—	1,55?	—	1,11	—	1,28?	9,2	—	—

Aus den Messungen von Lichty (Liebig's Ann. **319**. 380; C. **1902**. I. 407) hat Vf. die Affinitätskonstanten für γ-Brombuttersäure (0,002 62), γ-Jodbuttersäure (0,002 28), δ-Bromvaleriansäure (0,001 91), δ-Jodvaleriansäure (0,001 71) berechnet. — Die Faktoren für alkylierte Carboxyle wurden aus den Messungen an Estersäuren abgeleitet. — Mit Hilfe der Faktoren hat Vf. die Affinitätskonstanten von Estersäuren und Oxytoluylsäuren berechnet und mit den beobachteten verglichen. Die Affinitätskonstanten mehrbasischer SS. lassen sich als Summen der den einzelnen elektrolytisch dissociierbaren Gruppen zukommenden Affinitätskonstanten berechnen, aber nur bei SS., bei denen weder Doppelbindung, noch Stereoisomerie vorkommt. Gröſsere Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Werten wurden gefunden: a) bei SS., die an dasselbe Kohlenstoffatom zwei Carboxyle und auſserdem einen stark negativierenden Substituenten, oder gar kein Wasserstoffatom gebunden enthalten; b) bei SS., die aus der Bernsteinsäure durch Substitution von mindestens je einem H jeder CH_2-Gruppe der Bernsteinsäure durch Alkyle oder substituierte Alkyle abgeleitet werden können; c) bei aromatischen SS. mit den Stellungen 1 : 2 : 6 oder 1 : 2 : 3 (Carboxyl in 1) (vgl. auch Holleman und de Bruyn, l. c.), in letzterem Falle jedoch, soweit bis jetzt bekannt, nur, wenn in 2 die Nitrogruppe oder alkyliertes Carboxyl steht. Je ein Fall von Abweichungen ist auch bei den Stellungen 1 : 3 : 4 und 1 : 3 : 5 bekannt. — Die doppelte Orthosubstitution in aromatischen SS. bewirkt nicht selten eine Schwächung der negativierenden Wirkung der einzelnen Substituenten. (Monatshefte f. Chemie **23**. 287—316. 26/5. [13/2.*] I. chem. Lab. der Univ. Wien.) Alexander.

Rud. Wegscheider, *Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. IV. Über die Leitfähigkeit einiger Säuren u. Estersäuren.* Vf. hat die Leitfähigkeit einer Anzahl von SS. und Estersäuren bestimmt, die er zumeist bei seinen Unterss. über die Veresterung zweibasischer SS. erhalten hat. Die gewonnenen Resultate werden benutzt, um die Beziehungen zwischen den Affinitätskonstanten der mehrbasischen SS. und der Estersäuren (vgl. Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **16**. 153; C. **95**. I. 877) weiter zu prüfen. Anschliefsend wird der Einflufs der Konstitution auf das merkliche Auftreten der zweiwertigen Dissociation besprochen. Es werden die folgenden Werte der Affinitätskonstanten angenommen:

Name	Freie Säure	α-Estersäure	β-Estersäure
3-Nitrophtalsäure	1,31	0,21 [1]	1,6 [1]
4-Nitrophtalsäure	0,77	0,46 [1,4]	—
4-Oxyphtalsäure	0,120	0,0205 [1,4]	—
3,6-Dichlorphtalsäure	3,45	1,5 [2]	—
Hemipinsäure	0,110	0,0144 [3]	0,093 [3]
Bromterephtalsäure	0,62	0,0371 [1]	0,50 [1]
Nitroterephtalsäure	1,87	0,0770 [1]	1,90 [1]
Oxyterephtalsäure	0,269	0,0250 [1]	0,277 [1]
Papaverinsäure	—	0,39 (β) [1]	0,61 (γ) [1]
m-Sulfobenzoësäure	40 (?)	0,068 [1]	20 (?) [1]
s-Tribrombenzoësäure	3,90	—	—

[1] Methylestersäuren. — [2] Äthylestersäuren. — [3] Propylestersäuren. — [4] Konstitution unbekannt.

Die Estersäuren unbekannter Konstitution sind willkürlich in die Reihe der α-Estersäuren eingesetzt. Da neutraler 4-Oxyphtalsäuremethylester beim Titrieren ca. $^{3}/_{2}$ Mol. Ätzkali verbraucht, wurde dessen Leitfähigkeit ebenfalls bestimmt und $K = 10^{-5}$? gefunden. — Die m-Hemipinsäure ($K = 0{,}145$) zeigt auffallenderweise einen höheren Wert, als die Hemipinsäure, während nach ihrer Konstitution das Umgekehrte zu erwarten ist. Es scheint, dafs für die Abhängigkeit der K-Werte von der Konstitution bei mehrfacher Substitution bisweilen Abweichungen von den bei einfacher Substitution geltenden Regeln auftreten. — Die Leitfähigkeit der Papaverinestersäuren wird durch die bei der Bereitung der Lsgg. auftretende Verseifung stark beeinflufst. Vf. glaubt trotzdem, aus seinen Messungen an k. bereiteten Lsgg. schliefsen zu können, dafs (entgegen den Messungen von Kirpal) die Konstante der γ-Estersäure gröfser ist, als die der β-Estersäure. Dies würde auch besser mit den von Goldschmiedt u. Kirpal (Monatshefte f. Chemie **17**. 496; C. **96**. II. 739) aufgestellten Formeln der beiden Estersäuren übereinstimmen. — Die Leitfähigkeiten der Oxyterephtalestersäuren bestätigen die aus anderen Gründen angenommenen Konstitutionsformeln. α-Estersäure: COOH : OH : $COOCH_3$ = 1 : 3 : 4, β-Estersäure = 1 : 2 : 4. — Bei der s-Tribrombenzoësäure scheint die doppelte Orthosubstitution nicht eine besonders grofse Erhöhung der Affinitätskonstanten, sondern im Gegenteil eine Schwächung der Wirkung der einzelnen Substituenten hervorzurufen. — Die 3-Nitrophtal-α-methylestersäure schmilzt nach Wegscheider u. Lipschütz (Monatshefte f. Chemie **21**. 794; C. **1900**. II. 1153) bei 144°, Mac Kenzie (J. Chem. Soc. London **79**. 1135; C. **1901**. II. 808) giebt F. 152—153° an. Vf. fand bei einer als nicht ganz rein bezeichneten Probe, deren F. früher zu 142° gefunden worden war, F. 146—149°. Vf. glaubt, dafs die Differenzen in den Schmelzpunktsangaben darauf zurückzuführen seien, dafs die Estersäure, wie die Hemipinestersäuren, die Erscheinung der Polymorphie zeigt. — Die Sulfosäuren scheinen trotz ihrer weit-

gehenden Dissociation das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz zu befolgen. Dies ist für die Theorie der Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz wichtig; denn dann wären diese Abweichungen nicht bloſs von der Konzentration der Ionen, sondern auch von ihrer chemischen Natur abhängig. — Die Summe der Affinitätskonstanten der zu einer Dicarbonsäure gehörigen zwei Estersäuren, dividiert durch die Affinitätskonstante der freien S., giebt bei Methylestersäuren im Mittel den Wert 1,07, bei Äthylestersäuren 0,90. Eine vereinzelte Beobachtung an den Hemipinpropylestersäuren giebt für dieses Verhältnis den Wert 0,97. Die aus vereinzelten Beobachtungen an sulfonierten Carbonsäuren u. Tricarbonsäuren abgeleiteten Werte dieses Verhältnisses sind von der gleichen Gröſsenordnung. Die Werte dieses Verhältnisses sind für substituierte Phtalsäuren gröſser, als für substituierte Terephtalsäuren. Mit steigender Kohlenstoffzahl der gesättigten Alkyle nimmt der Wert dieses Verhältnisses ab. — Je stärker eine S. ist, bei um so kleinerer Verdünnung wird bei analoger Konstitution die zweibasische Dissociation merklich. (Monatshefte f. Chemie **23**. 316—56. 26/5. [23/2.*] I. chem. Lab. d. Univ. Wien.) Alexander.

Rud. Wegscheider, *Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.* V. *Über die Konstitution einiger Estersäuren.* In seiner Abhandlung über den Einfluſs der Konstitution auf die Affinitätskonstanten organischer SS. (S. 199) hat Vf. gezeigt, daſs die Affinitätskonstanten von Estersäuren auf Grund der Konstitution berechnet werden können. Umgekehrt läſst auch die gemessene Affinitätskonstante einen Schluſs auf die unbekannte Konstitution der Estersäuren zu. In der vorliegenden Abhandlung wird auf Grund der für die Affinitätskonstanten gefundenen Werte die Konstitution der Estersäuren der 4-Oxyphtalsäure, 4-Nitrophtalsäure, Camphersäure, Tricarballylsäure und der α-α-Dimethyltricarballylsäure besprochen.

Der einzigen bekannten Methylestersäure der 4-Oxyphtalsäure (vergl. das folgende Ref. über Abhandlung VII) kommt auf Grund ihrer Leitfähigkeit (K = 0,0205) die Konstitution $COOH : COOCH_3 : OH = 1 : 2 : 4$ zu. Bei der 4-Nitrophtalsäure gestattet die Leitfähigkeit keinen sicheren Schluſs auf die Konstitution. — Die von Bredt u. von Anschütz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2654; C. **98**. I. 28) auf Grund der Bredt'schen Camphersäureformel aufgestellten Formeln der Camphersäureestersäuren stehen mit allen bekannten Thatsachen, sowie mit den für die Esterb. und die Affinitätskonstanten gültigen Gesetzmäſsigkeiten in Einklang. Das gleiche gilt von den Formeln der Estersäuren, die auf Grund der Camphersäureformeln von Bouveault, Perkin und Schryver aufgestellt werden können. — Die chemischen Beobachtungen über die Estersäuren der Tricarballylsäure stehen mit den Gesetzmäſsigkeiten für die Esterbildung u. für die Affinitätskonstanten in gutem Einklang, aber nicht mit den experimentell gefundenen Affinitätskonstanten. $CH_2(CO_2CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2(CO_2H)$, K = 0,0075 (berechnet 0,0147); $CH_2(CO_2H)\cdot CH(CO_2CH_3)\cdot CH_2(CO_2H)$, K = 0,00925, 0,00945 (berechnet 0,0120). — α-α-Dimethyltricarballylsäure kann drei Monomethylestersäuren geben:

I. $C(CH_3)_2(COOCH_3)\cdot CH(COOH)\cdot CH_2(COOH)$;
II. $C(CH_3)_2(COOH)\cdot CH(COOCH_3)\cdot CH_2(COOH)$;
III. $C(CH_3)_2(COOH)\cdot CH(COOH)\cdot CH_2(COOCH_3)$.

Für I. berechnet sich K = 0,0172, für II. 0,0098, für III. 0,0150. Die von Bone und Sprankling (Proceedings Chem. Soc. **17**. 215; C. **1902**. I. 111) durch direkte Veresterung der S. und aus der Anhydrosäure erhaltenen Estersäuren sind nach den für K gefundenen Werten wahrscheinlich identisch und entsprechen der Formel III. Die B. der Estersäure III. aus der Anhydrosäure ist mit der Regel, daſs bei dieser Rk. das stärkere Carboxyl verestert wird, nur vereinbar, wenn der

Anhydrosäure die Formel $\begin{matrix} C(CH_3)_2\cdot CH(COOH)\cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CO\text{———}O\text{———}CO \end{matrix}$ zuerteilt wird. Bei Anhydridbildung zwischen dem primären und sekundären C-Atom wäre die Entstehung der Estersäure II. aus der Anhydrosäure zu erwarten. Der von den genannten Autoren durch Verseifung des Neutralesters erhaltenen Estersäure kommt auf Grund ihrer Affinitätskonstante (0,008 65) die Formel II. zu. Es wird in diesem Falle entgegen der Regel das sekundäre Carboxyl nicht nur schwerer als das primäre, sondern auch schwerer als das tertiäre verseift. (Monatshefte f. Chemie **23**. 357—68. 26/5. [13/2.*] I. chem. Lab. d. Univ. Wien.) ALEXANDER.

Rud. Wegscheider, *Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.* VI. Es werden bei der Veresterung der Hemipinsäure, Oxyterephtalsäure und Papaverinsäure gemachte Beobachtungen mitgeteilt.

I. Hemipinsäure. Die Konstitutionsbestimmungen der isomeren Hemipinestersäuren beruhen unter anderem auf der B. von α-Hemipinestersäuren aus den wahren Opiansäureestern. Verss., β-Hemipinsäureester aus den ψ-Estern der Opiansäure darzustellen, scheiterten an der leichten Verseifbarkeit des ψ-Esters durch W. Zur weiteren Stütze der Annahme, daſs wahre Opiansäureester die Aldehydgruppe enthalten, ψ-Ester aber nicht, wurde das Verhalten der Opiansäureester gegen m-Phenylendiaminchlorhydrat und das Verhalten des ψ-Opiansäuremethylesters gegen Oxydationsmittel bei Ausschluſs von W. untersucht. — Verhalten der Opiansäureester gegen m-Phenylendiaminchlorhydrat. Nur die wahren Opiansäureester, nicht die ψ-Ester geben die von v. BITTO (Z. anal. Ch. **36**. 369; C. **97**. II. 225) beschriebene Farbrk. — Verhalten des Opiansäure-ψ-methylesters gegen H_2O_2 in wasserfreier äth. Lsg. Es tritt spurenweise Verseifung und Oxydation ein. Die B. einer Hemipinestersäure konnte nicht bewiesen werden. — Verhalten des ψ-Esters gegen CrO_3 in wasserfreiem Ä. Der gröſste Teil des angewandten Esters bleibt unverändert. — Verhalten des ψ-Esters gegen Chloranil. Beim Kochen gleicher Gewichtsmengen ψ-Ester und Chloranil in wasserfreiem Ä. wurde bei einem Vorversuche eine kleine, scheinbar β-Hemipinsäure enthaltende Fraktion gewonnen. Bei Wiederholung des Vers. mit gröſseren Mengen konnte nur unveränderter ψ-Ester neben etwas freier Opiansäure nachgewiesen werden. — Verhalten des ψ-Esters gegen $KMnO_4$ und Aceton. Bei der Behandlung des ψ-Esters mit $KMnO_4$ und Aceton nach dem von SACHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 497; C. **1901**. I. 684) empfohlenen Verfahren bildete sich Opiansäure, ein Körper, der wahrscheinlich Opiansäureanhydrid ist, und in geringer Menge ein Körper F. 193 bis 194°. Die B. des Anhydrids ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daſs die durch Oxydation gebildete Wassermenge zur B. von $MnO(OH)_2$ nicht ausreicht, und MnO_2 deshalb als wasserentziehendes Mittel wirkt. Opiansäure-ψ-methylester wird durch Aceton, welches mit 5% n. H_2SO_4 versetzt ist, glatt verseift. — Einw. von NH_3 auf β-Hemipinäthylestersäure. Konz. wss. oder alkoh. NH_3 führt β-Hemipinestersäure nicht in eine Hemipinaminsäure über. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Hemipinsäure werden erst bei höherer Temperatur (125°) gebildet. Dann entsteht Hemipinimid. Auſserdem tritt langsame Verseifung ein.

II. Oxyterephtalsäure. Da α-Oxyterephtalmethylestersäure nach dem Verfahren von WEGSCHEIDER u. BITTNER (Monatshefte f. Chemie **21**. 648; C. **1900**. II. 1016) nur in sehr schlechter Ausbeute entsteht, wurden andere Veresterungsmethoden versucht. — Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf saures oxyterephtalsaures Kalium wurde ziemlich glatt der Neutralester erhalten. — Einw. von CH_3J auf das saure Kalisalz. Wird das saure Kalisalz mit CH_3J und CH_3OH 10 Stunden lang auf 100° erhitzt, so verläuft die Rk. anders als beim Kochen im offenen Gefäſs. Es wird dann hauptsächlich die β-Estersäure (F. 177°) gebildet. —

Bei der Darst. der α-Estersäure nach dem BITTNER'schen Verfahren läßt sich die Ausbeute durch Vermehrung der Menge CH_3J und Verlängerung der Kochdauer etwas verbessern.

III. Papaverinsäure. Einw. von CH_3OH und H_2SO_4 auf Papaverinsäure. Bei der Darst. der γ-Estersäure nach der Vorschrift von GOLDSCHMIEDT u. KIRPAL wurde neben der γ-Estersäure auch Neutralester erhalten. — Bei der Halbverseifung des Neutralesters mittels KOH entstehen β- und γ-Estersäure in erheblichen Mengen neben einander. Die Trennung geschieht leicht durch Umkrystallisieren aus CH_3OH. Der γ-Ester krystallisiert aus, der β-Ester wird durch W. ausgefällt. — Einw. von CH_3OH auf Papaverinsäureanhydrid. Beim Erwärmen von Papaverinsäureanhydrid mit CH_3OH entsteht neben der β-Estersäure auch etwas γ-Estersäure. — Theoretisches über die Veresterung der Papaverinsäure. Nach der von GOLDSCHMIEDT aufgestellten Formel der Papaverinsäure (Monatshefte f. Chemie **9**. 357), ist das β-Carboxyl der „sterischen Hinderung" am meisten unterworfen. Damit steht nicht ganz im Einklang, daſs sich bei der Veresterung mit CH_3OH und wenig H_2SO_4 erhebliche Mengen Neutralester bilden. Der Verlauf der Halbverseifung des Neutralesters entspricht ebenfalls nicht der aus der sterischen Hinderung sich ergebenden Voraussetzung, daſs das γ-Carboxyl das bei weitem reaktionsfähigere sein muſs. Die Einw. von Alkohol auf Papaverinsäureanhydrid entspricht der Regel, daſs das stärkere Carboxyl (β) leichter verestert wird. Da die Stärke der beiden Carboxyle nicht sehr verschieden ist, wird in geringerem Grade auch die isomere Estersäure gebildet. (Monatshefte f. Chemie **23**. 369—92. 26/5. [6/3.*] I. Chem. Lab. der Univ. Wien.) ALEXANDER.

Rud. Wegscheider u. **Richard Piesen**, *Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.* VII. *Über die Veresterung der 4-Oxyphtalsäure.* Von den beiden möglichen *Monomethylestersäuren der 4-Oxyphtalsäure* wurde nur eine F. 166° erhalten, und zwar 1. aus der freien Oxyphtalsäure mit CH_3OH u. HCl oder H_2SO_4, 2. durch Halbverseifung des Neutralesters mit KOH, 3. aus dem Anhydrid mit CH_3OH oder CH_3ONa, 4. aus dem sauren Kalisalz mit CH_3J. Aus ihrer Leitfähigkeit (vgl. das Rt. über Abhandlung V) wurde die Konstitution $COOH : COOCH_3 : OH = 1 : 2 : 4$ abgeleitet. Das Verhalten des Neutralesters bei der Halbverseifung bildet eine Ausnahme von der Regel, daſs diese Rk. und die Veresterung der S. mit AA. isomere Estersäuren geben. Im übrigen stimmen die angegebenen Bildungsweisen der Estersäuren mit den von WEGSCHEIDER für die Veresterung unsymmetr. Dicarbonsäuren aufgestellten Regeln überein. Auch bei der Einw. von CH_3ONa auf das Anhydrid konnte die isomere Estersäure nicht erhalten werden. — Der *neutrale 4-Oxyphtalsäuremethylester*, F. 104°, entsteht leicht bei Einw. von CH_3OH und Mineralss. auf die freie S. — Das *saure 4-oxyphtalsaure Kalium* $C_8H_5KO_5 + H_2O$ wurde durch Auflösen von 5 g S. in der für das neutrale Salz berechneten Menge KOH und Hinzufügen von weiteren 5 g S. dargestellt. — Das *Anhydrid der Oxyphtalsäure*, F. 165—166°, (vgl. BAEYER Ber. Dtsch. chem Ges. **10**. 1082) kann leicht, fast quantitativ erhalten werden, wenn Mengen von 3—5 g S. in einem Reagensglase $^1/_4$ Stunde lang im H- oder CO_2-Strome auf 200° erhitzt werden. — Die sauren Eigenschaften des phenolischen Hydroxyls der 4-Oxyphtalsäure treten im Neutralester deutlich hervor; in der Estersäure sind sie nur wenig, in der freien S. gar nicht merklich. Dieses Verhalten entspricht der Angabe OSTWALD's, daſs die B. mehrwertiger Ionen durch die gegenseitige Abstoſsung gleichnamiger elektrischer Ladungen erschwert wird. (Monatshefte f. Chemie **23**. 393—404. 26/5. [6/3.*] I. Chem. Lab. der Univ. Wien.) ALEXANDER.

Rud. Wegscheider, *Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei-*

und mehrbasischer Säuren. VIII. *Über die Veresterung der Nitroterephtalsäure. II.* Die früheren Verss. des Vf.'s über die Veresterung der Nitroterephtalsäure (Monatshefte f. Chemie **21**. 621; C. **1900**. II. 1015) hatten nicht zur Gewinnung der Estersäuren geführt, bis die leichte Verseifbarkeit dieser Verbb. erkannt war. In der vorliegenden Abhandlung werden die Verss. beschrieben, die zur Darst. der beiden theoretisch möglichen Estersäuren führten.

Nitroterephtal-α-methylestersäure, COOH:COOCH$_3$:NO$_2$ = 1:4:3, F. 174—175,5°, Affinitätskonstante 0,077. Mkr., derbe, gröfstenteils gestreifte Säulen (aus Bzl. und W.). Ist in W. swl., noch eine 0,09%ige Lsg. scheidet bei 15° Krystalle aus. Krystallisiert aus W. krystallwasserfrei. Sie entsteht bei der Verseifung des neutralen Nitroterephtalsäuremethylesters mit KOH oder HCl in methylalkoh. Lsg., sowie bei der Einw. von CH$_3$J auf saures nitroterephtalsaures Kalium, und zwar besser nach ersterer Methode. Der Neutralester wird am bequemsten durch Einw. von CH$_3$OH u. H$_2$SO$_4$ auf die freie S. dargestellt. — *Nitroterephtal-β-methylestersäure*, COOH : COOCH$_3$: NO$_2$ = 1 : 4 : 2, F. 133,5—135°, Affinitätskonstante 1,90. Nadeln oder derbe Krystalle (aus Bzl.). Ist in W. bedeutend leichter l., als die α-Estersäure. Die bei 15° gesättigte Lsg. enthält ca. 0,3—0,6%. Krystallisiert aus W. mit einem Molekül Krystallwasser. Die krystallwasserhaltige S. schmilzt teilweise schon unter 80°. Sie entsteht bei der Einw. von CH$_3$OH mit oder ohne Mineralsäuren auf Nitroterephtalsäure, am besten durch Veresterung der S. mit CH$_3$OH u. H$_2$SO$_4$. Als Nebenprod. entsteht sie in untergeordneter Menge bei der Verseifung des Neutralesters mit KOH. — Abweichend von der Hemipinsäure und 3-Nitrophtalsäure ist bei der Nitroterephtalsäure jene Estersäure, welche aus der S. durch A. und Mineralss. entsteht, durch die Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, ausgezeichnet. — Die Einw. von CH$_3$OH auf Nitroterephtalsäure liefert bei Abwesenheit von Mineralss., sowie bei Gegenwart von wenig oder viel H$_2$SO$_4$ dieselbe Estersäure. Dies ist eine Stütze für die Annahme, dafs das abweichende Verhalten einiger substituierter Phtalsäuren durch intermediäre Anhydridbildung hervorgerufen wird.

Die Verss. über Einw. von CH$_3$OH u. HCl auf Nitroterephtalsäure, Einw. von CH$_3$OH auf Nitroterephtalsäure bei Abwesenheit von Mineralsäuren, Einw. von CH$_3$J auf saures nitroterephtalsaures Kalium wurden von **R. Piesen**, die Verseifung des Neutralesters durch methylalkoh. HCl von **O. Breyer** ausgeführt. (Monatshefte f. Chemie **23**. 405—14. 26/5. [6/3.*] I. Chem. Lab. der Univ. Wien). ALEXANDER.

G. Schroeter und **Hans Meerwein**, *Über nitrierte β-Phenylglutarsäuren und deren Reduktionsprodukte.* Die *β-Phenylglutarsäure*, C$_6$H$_5$·CH(CH$_2$·COOH)$_2$, ist durch Kondensation von Zimmtsäureester mit Na-Malonester und Verseifung des Kondensationsprod. mit HBr leicht zugänglich; bei der Nitrierung mit Salpetersäure liefert sie ein Gemisch des o- u. p-Nitroderivats; bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure ergiebt die p-Verb. die o,p-Dinitrosäure, die o-Verb. dagegen anscheinend ein komplizierteres Gemisch. — Je nach der Natur des verwendeten Reduktionsmittels gewinnt man aus der Dinitrosäure verschiedene Prodd. — 100 g β-Phenylglutarsäure wurden bei 80—90° in die sechsfache Menge Salpetersäure der D. 1,4 eingetragen. Die erkaltete Lsg. wurde auf Eis gegossen und der entstandene Nd. mit dem durch Einengen der Mutterlaugen unter vermindertem Druck gewonnenen Prod. vereinigt. Als das Gemisch zweimal mit wenig W. ausgekocht wurde, gingen 54 g o-Säure in Lsg., während 56 g p-Säure zurückblieben. *p-Nitro-β-phenylglutarsäure*, NO$_2$·C$_6$H$_4$·CH(CH$_2$·COOH)$_2$. Nadeln aus W.; F. 240°; l. in sd. W., A., Eg., Aceton, sonst swl. — Methylester, C$_{13}$H$_{15}$O$_6$N, F. 65°. — *o-Nitro-β-phenylglutarsäure*, C$_{11}$H$_{11}$O$_6$N. Blättchen aus W.; F. 174°; wl. in Ä., Bzl., Chlf., sonst weit leichter l. als die p-Verb.; sll. in k. Essigester. — Methylester, C$_{13}$H$_{15}$O$_6$N. Nadeln aus verd. A.; F. 41°. — Zur Darst. der *o,p-Dinitro-β-phenylglutarsäure*, (NO$_2$)$_2$C$_6$H$_3$·CH(CH$_2$·

$COOH)_2$, wurden 50 g p-Säure in 500 g rauchender Salpetersäure gel., 300 g konz. Schwefelsäure hinzugefügt, die Fl. kurze Zeit erwärmt und dann auf Eis gegossen. Spiefsförmige Nadeln aus W.; F. 177°. — Methylester, $C_{18}H_{12}O_8N_2$. Grofse Krystalle; F. 50°. — Als die p-Nitrosäure in verd. Ammoniak gel., die Fl. bei 60° mit H_2S gesättigt, unter vermindertem Druck eingeengt und vom Schwefel abfiltriert wurde, schied sich beim Ansäuern die *p-Amino-β-phenylglutarsäure*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot COOH)_2$, in theoretischer Menge ab. Nadeln aus W.; F. 217° unter Zers. — Cu-Salz. Hellgrüner Nd. mit $2H_2O$, von welchen eines erst oberhalb 150° entweicht. — Methylester, $C_{12}H_{15}O_4N$. Blättchen aus Bzl.-PAe.; F. 63°. — p-Acetamino-β-phenylglutarsäuredimethylester, $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot COOCH_3)_2$. Blätter aus W.; F. 103°. — Reduziert man die p-Nitrosäure mit $SnCl_2$ + HCl in A., so scheidet sich beim Eindampfen das Chlorhydrat der p-Aminosäure krystallinisch ab. — Wird die o-Verb. mit H_2S reduziert, so erhält man eine anscheinend $^1/_2$ Atom O weniger enthaltende Substanz (fächerförmige Krystalle aus W.; F. 204,5°), deren Analyse schwer durchführbar ist, da das Material beim Erhitzen plötzlich heftig verpufft. Durch Kochen mit methylalkoh. Salzsäure entsteht der zugehörige Ester (hexagonale Prismen aus A.; F. 65,5°); die Reduktion mit $SnCl_2$ führt glatt zur *Hydrocarbostyril-γ-essigsäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_2 \cdot COOH)-CH_2\\ NH\text{———————}CO\end{matrix}$. Letztere erhält man auch (zu 50—60%, der Theorie) durch Einw. von $SnCl_2$ + HCl auf eine gekühlte alkoh. Lsg. der o-Nitrophenylglutarsäure. Seidenglänzende Nadeln aus W.; F. 183°. — Cu-Salz. Hellgrüner Nd. — Ag-Salz. Ll. in h. W. — Methylester, F. 111°. — Bei der Reduktion mit H_2S in ammoniakal. Lsg. liefert die o,p-Dinitrosäure die *p-Amino-o-nitro-β-phenylglutarsäure*, $(NH_2)(NO_2)C_6H_3 \cdot CH(CH_2 \cdot COOH)_2$, rotgelbe Blättchen aus W.; F. 206,5° unter Zers. — Von alkoh.-salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. wird die o,p-Dinitrosäure in *p-Nitrohydrocarbostyril-γ-essigsäure*, $C_{11}H_{10}O_5N_2$, umgewandelt; gelbe Krystalle; F. 185,5°; schmeckt ebenso wie die Hydroxycarbostyrilessigsäure intensiv bitter. — Methylester. Goldgelbe Nadeln aus W.; F. 125°; sll. in Alkali; liefert ein rotgelbes Ag-Salz. — Läfst man stark überschüssiges $SnCl_2$ (35 g) auf die o,p-Dinitrosäure (5 g) einwirken, so resultiert *o,p-Diamino-β-phenylglutarsäure* als krystallin., in W. ll. M., deren Cu-Salz die Formel $(NH_2)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_2 \cdot COO)_2Cu + H_2O$ zu besitzen scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2073—78. 7/6. [27/5.] Chem. Inst. d. Univ. Bonn.) STELZNER.

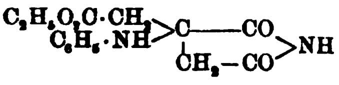
G. Schroeter u. **Carl Kirnberger**, *Über das α-Anilinobrenzweinestersäurenitril und seine Umwandlungsprodukte.* Durch Einw. von Anilin auf das Blausäureadditionsprod. des Acetessigesters, $CH_3 \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, erhielt SCHILLER-WECHSLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1037) das α-Anilinobrenzweinäthylesternitril, $CH_3 \cdot C(NH \cdot C_6H_5)(CN) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, welches er mittels konz. Schwefelsäure in ein Esteramid vom F. 125° und ein Imid vom F. 150° umwandelte. — Andererseits hat STRAUSS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2068) durch Anlagerung von HCN an Anilacetessigester, $CH_3 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ [sog. β-Anilinocrotonsäureester, $CH_3 \cdot C(NH \cdot C_6H_5):CH \cdot COOC_2H_5$] ein Nitril gewonnen, das mit konz. Schwefelsäure ein bei 163° schm. Esteramid lieferte. — Diese Differenzen klären sich wie folgt auf: Löst man das nach SCHILLER-WECHSLER bereitete Nitril unter sorgfältiger Vermeidung spontaner Erwärmung in konz. Schwefelsäure, fällt die Lsg. vorsichtig aus und krystallisiert den Nd. wiederholt aus trockenem Bzl. um, so erzielt man das *α-Anilinobrenzweinäthylestersäureamid* (I.) in Krystallen vom F. 109°. Durch Erwärmen dieses Amids mit konz. Mineralsäuren, sowie durch häufiges Umkrystalli-

I. $\begin{matrix}CH_3 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2\\ \vert \qquad\qquad\qquad \vert\\ CO \cdot NH_2 \qquad COOC_2H_5\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}CH_3 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2\\ \vert \qquad\qquad\qquad \vert\\ CO\text{—}NH\text{—}CO\end{matrix}$

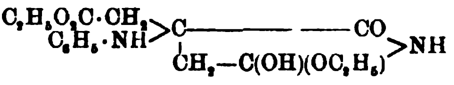
sieren desselben aus W. oder A. bildet sich *α-Anilinobrenzweinsäureimid* (II.) vom F. 167°. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl$. Nadeln. — Die gleichen Prodd. wurden unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln auch nach dem Verfahren von STRAUSS erhalten. — Daſs das STRAUSS'sche Esteramid im wesentlichen aus dem Imid bestanden hat, ergab sich auch daraus, daſs sich aus dem Cyanhydrin des *β*-Anilinocrotonsäuremethylesters mit konz. Schwefelsäure das gleiche, in noch nicht völlig reinem Zustande bei 163° (statt bei 167°) schm. Imid bildete. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2078—80. 7/6. [27/5.] Chem. Inst. d. Univ. Bonn.) STELZNER.

G. Schroeter u. **Carl Kirnberger**, *Über das β-Anilinotricarballyldiäthylestersäurenitril und seine Umwandlungsprodukte.* Die Neigung, unter Abspaltung von A. in das Imid überzugehen, welche beim Anilinobrenzweinestersäureamid hervortritt (vgl. das voranstehende Ref.), findet sich noch stärker ausgeprägt bei dem analog, jedoch symmetrischer gebauten *Anilinotricarballyldiäthylestersäureamid.* Zu diesem gelangt man durch Anlagern von Blausäure an den *Anilacetondicarbonsäureester*, $C_6H_5 \cdot N : C(CH_2 \cdot COOC_2H_5)_2$ (= *β-Phenylaminoglutakonsäureester*, $C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO_2C_2H_5$, nach BESTHORN und GARBEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3442; C. **1901** I. 108) und Eintragen des entstehenden *β-Anilinotricarballyl-α-α'-diäthylester-β-säurenitrils*, $C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot C(NH \cdot C_6H_5)(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ (Krystalle aus PAe., F. 29°) in k. konz. Schwefelsäure. Das Amid scheidet sich aus A. in schönen Krystallen vom F. 126° ab. — Die sich aus dem Folgenden ergebende, überaus leichte Abspaltung von A. veranlaſst die Vff., diesem Amid die Formel II. zuzusprechen, welche der ANSCHÜTZ'schen Auffassung der Maleïnsäure als Dioxylakton entspricht. — Läſst man die Lsg. des Nitrils oder des Amids in konz. Schwefelsäure mehrere Stunden stehen, so erhält man auf Zusatz von W. das *Imid der β-Anilinotricarballyl-α-äthylester-α'-β-disäure* (I.) als Krystallpulver, welches, aus A. umgel., bei 167° schm. — Durch Kochen mit Acetylchlorid gehen das Amid und Imid in das *β*-Acetanilinotricarballyl-*α*-äthylester-*α'*-*β*-disäureimid, $C_{16}H_{18}O_5N_2$, über.

I.



II.



Krystalle aus A.; F. 178°; sll. in Ammoniak, Soda, Natronlauge. — Beim Kochen einer alkoh. Lsg. des Imids oder Amids mit Jodäthyl unter allmählichem Zusatz der berechneten Menge Na-Äthylatlsg. bildet sich das *β-Anilinotricarballyläthylesteräthylimid*, $C_{16}H_{20}O_4N_2$; groſse Krystalle aus A.; F. 68°; unl. in Alkalien. — Durch Zufügen einer alkoh. Lsg. von 2 Atomgew. Na zu alkoh. Lsgg. des Amids oder Imids fällt das sehr hygroskopische, in A. unl., in W. mit alkal. Rk. sll. Dinatriumsalz, $C_{12}H_{10}O_4N_2Na_2$ des *β-Anilinotricarballylsäureimids*, $C_{12}H_{12}O_4N_2$, aus. Letzteres selbst gewinnt man durch Zerlegen seines Dinatriumsalzes mit SS., sowie durch Lösen des Amids oder Imids in nicht zu viel überschüssiger Natronlauge. Krystalle aus W., die bereits bei 57° sintern, aber erst gegen 100° völlig geschm. sind. — Ag-Salz, $C_{12}H_{10}O_4N_2Ag_2 \cdot NO_3H$ oder $C_{12}H_{11}O_4N_2Ag \cdot NO_3Ag$. Weiſser, ziemlich beständiger Nd. — Die Verseifung der Imidsäure zur Anilinotricarballylsäure gelang noch nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2081—84. 7/6. [27/5.] Chem. Inst. d. Univ. Bonn.) STELZNER.

A. Lapworth und **A. C. O. Hann**, *Optisch aktive Ester von β-Keton- und β-Aldehydsäuren. Teil I. Hydroxymethylenphenylessigsäurementhylester.* Vff. hoffen, durch das Studium der Ester von *β*-Keton- u. *β*-Aldehydsäuren mit optischaktiven Alkoholen von hohem Molekulargewicht und besonders durch Beobachtung der Drehungsveränderung eine Aufklärung mancher dunkler Punkte mit Rücksicht auf die Frage der Tautomerie finden zu können.

Hydroxymethylenphenylessigsäurementhylester, $OH \cdot C : C(C_6H_5) \cdot COOC_{10}H_{19}$, entsteht bei Einw. von Na auf eine Mischung von Phenylessigsäure- und Ameisensäurementhylester in wasserfreiem Ä. u. wird aus der wss. Lsg. seines Na-Derivats durch SS. als schnell fest werdendes Öl gefällt. Durchsichtige, tetragonale Prismen oder Pyramiden aus Lg., F. 82—83°; werden durch Reiben leuchtend, was sich sogar im zerstreuten Tageslicht beobachten läfst. $[\alpha]_D$ = —74,6° in frisch bereiteter 2°/₀ig. Chlf.-Lsg., fällt in einigen Tagen auf ca. —71°. In absol. A. ist $[\alpha]_D$ = —64,9° und bleibt fast konstant. Während die alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ sofort eine violette Färbung giebt, zeigt die Lsg. in Bzl. oder Ä. nur nach längerem Kochen oder nach Hinzufügung einer Spur einer Base die gleiche Rk. Die feste Substanz stellt jedenfalls die Aldehydform des Esters dar (vgl. WISLICENUS, LIEBIG's Ann. **312**. 34; C. **1900**. II. 566). — Na-Derivat, dünne, durchsichtige Platten; Cu-Derivat, grüne Prismen, F. 92—95° unter Zers. — *Phenylcarbamat*, $NH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COOC_{10}H_{19}$, lange, glänzende Nadeln, F. 235—237° unter Zers. — *Acetat*, $(C_2H_3O)O \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COOC_{10}H_{19}$, Nadeln aus Äthylacetat, F. 51—52°. — Das *Oxim* wird beim Mischen von Lsgg. des Esters u. Hydroxylamin als Öl gefällt. — Mit Phenylhydrazin geht der Ester in das aus dem entsprechenden Äthylester erhaltene Diphenylpyrazolon über.

Die Enolmodifikation des Esters scheint sehr unbeständig zu sein, denn auch unter den Bedingungen, welche zur B. der flüssigen Enolform des Äthylesters führten, wurde stets die oben beschriebene Form erhalten. Ein Beweis für die Existenz isomerer Cu- oder Acetylderivate konnte nicht erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 144. 12/6. [5/6.*].) FAHRENHORST.

A. Lapworth und **A. C. O. Hann**, *Optischaktive Ester von β-Keton- und β-Aldehydsäuren. Teil II. Acetessigsäurementhylester. Acetessigsäurementhylester* ist von COHN (Monatshefte f. Chemie **21**. 200; C. **1900**. I. 904) dargestellt worden. Man erhält ihn in kleiner Menge bei Einw. von Na auf Essigsäurementhylester, besser aber durch Erhitzen von Menthol mit Acetessigsäureäthylester, bis kein A. mehr entweicht. Die Verb. bildet glänzende, wahrscheinlich monokline Prismen, welche anscheinend die Ketoform darstellen. $[\alpha]_D$ = —61 bis 62° in 2°/₀ig. Bzl.-Lsg., steigt aber langsam infolge teilweiser Umlagerung in die Enolform auf ca. —68°. Dasselbe tritt ein in Chlf., Lg. u. trockenem Äthylacetat. Die Dauer der Umwandlung wechselt sehr je nach der Reinheit des Lösungsmittels, da der Ester gegen katalytische Agenzien sehr empfindlich ist. Die Umlagerung wird durch Basen u. im Gegensatz zu Campherchinonhydrazon u. Nitrocampher auch durch Spuren von SS. beschleunigt. In A. scheint ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Formen fast momentan erreicht zu werden, da eine Veränderung der Rotation mit der Zeit nicht bemerkbar ist. — Cu-Derivat krystallisiert aus A. in grünen Prismen, welche Krystallalkohol enthalten; sie werden an der Luft trübe und schm. schliefslich bei 117—118°. — *Semicarbazid*, $NH_2 \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_{10}H_{19}$, flache Nadeln, F. 143—144°, $[\alpha]_D$ = —56,1° in Bzl. — *p-Nitrophenylhydrazid*, $C_6H_4NO_2 \cdot N_2H_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_{10}H_{19}$, glänzende Prismen, F. 105—106°, $[\alpha]_D$ = —42,5° in Bzl.

β-Aminocrotonsäurementhylester, $NH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_{10}H_{19}$, entsteht bei Einw. von gasförmigem NH_3; durchsichtige Platten, F. 88—89°, $[\alpha]_D$ = —105,2° in Bzl. — *β-Phenylaminocrotonsäurementhylester*, $NH(C_6H_5) \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_{10}H_{19}$, flache, rechtwinklige Platten, F. 85—86°, $[\alpha]_D$ = —98,2°. — *Benzylaminocrotonsäurementhylester*, $CH_2(C_6H_5) \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_{10}H_{19}$, flache Nadeln, F. 85 bis 86°, $[\alpha]_D$ = —59,8° in Bzl. — *C-Benzoylacetessigsäurementhylester*, $CH(C_7H_5O) \cdot (C_2H_3O) \cdot COOC_{10}H_{19}$, Öl, $[\alpha]_D$ = —44,3° in Bzl. Cu-Derivat, glänzende Nadeln, F. ca. 230°, wl. in den meisten Lösungsmitteln.

Weder das Oxim, noch ein Isonitroso- oder Bromderivat des Acetessigsäure-

menthylesters konnten erhalten werden. Der Ester kondensiert sich leicht mit Aldehyden und bildet mit ihnen zum Teil krystallinische Verbb. Bei Kondensierung mit Benzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur mittels Piperidin entsteht im Gegensatz zum Acetessigsäureäthylester gröfstenteils eine Monobenzylidenverb. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 145—46. 12/6. [5/6.*].) FAHRENHORST.

A. Lapworth und **A. C. O. Hann**, *Der Mechanismus der einfachen, desmotropen Umlagerung.* BRÜHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2329; C. **99**. II. 745) hat die Hypothese aufgestellt, dafs Enole, welche schwache SS. und Elektrolyte sind, in die isodynamischen Ketone durch einen Prozefs übergeführt werden, welcher zunächst Ionisierung in H-Ionen und organische Ionen oder „Reste“ bewirkt. Die letzteren können sich dann wieder vereinigen, so dafs das Keton auf folgende Weise entsteht:

$$: C{=}C \cdot OH \longleftrightarrow : C{=}\overset{-}{O}{-}O + \overset{+}{H} \longrightarrow : CH{-}\overset{|}{C}{=}O.$$

Das entwickelte Prinzip verdient zwar den Vorzug vor den anderen bisher aufgestellten, ist aber noch unvollständig, da Ketone, obwohl anscheinend Nichtleiter, bekanntlich im Gleichgewicht mit ihren leitenden Enolformen bestehen können und die Umwandlungsgeschwindigkeit weit geringer sein mufs, als die Ionisierungsgeschwindigkeit. Da eine innere strukturelle Umlagerung nötig ist, u. Isomerisierung mit der Ionisierung anzuwachsen scheint, gelangen Vff. zu folgender Ansicht über die bei einer Keto-Enolumlagerung stattfindenden Prozesse (vergl. J. Chem. Soc. London **79**. 1266; C. **1901**. II. 1264):

$$\left\{\begin{array}{lcl} X{=}Y{-}Z{-}H & \longleftrightarrow & X{=}Y{-}Z{-} + H \\ X{=}Y{-}Z{-} & \longleftrightarrow & {-}X{-}Y{=}Z \\ {-}X{-}Y{=}Z + H & \longleftrightarrow & XH{-}Y{=}Z. \end{array}\right.$$

Man mufs dabei annehmen, dafs die Ketone selbst schwach ionisiert sind, was mit den Ansichten von THIELE und VORLÄNDER übereinstimmt. Nach der entwickelten Ansicht, müfsten Basen die Umlagerung beschleunigen und SS. sie verzögern, und der Gleichgewichtszustand müfste unabhängig sein von katalytischen Agenzien, abhängig aber nicht nur von den beiden Dissociationskonstanten, sondern auch von den erwähnten Geschwindigkeiten. Dies trifft in der That bei gewissen isodynamischen Paaren, wie Nitro- und Isonitrocampher und Campherchinonhydrazon vollkommen zu. Die völlige Verschiedenheit im Verhalten des Campherchinonhydrazons u. Acetessigsäurementhylesters gegen SS. (siehe das vorst. u. nachstehende Ref.) zeigt aber jedenfalls an, dafs wenigstens zwei Klassen von Verbb. existieren.

Zur Erklärung der beschleunigenden Wirkung von SS. auf die Wanderungsgeschwindigkeit eines H-Atoms auf Grund eines ähnlichen Prinzips, wie das von BRÜHL vorgeschlagene, mufs man annehmen, dafs die Verbb. als Basen reagieren können. Da hier ebenfalls eine strukturelle Umlagerung eintritt, kann sie folgendermafsen dargestellt werden:

$$\begin{array}{lcl} X{=}Y{-}Z{-}H + H & \longleftrightarrow & XH\overset{-}{\cdot}Y{-}Z{-}H \\ XH\overset{-}{\cdot}Y{-}Z{-}H & \longleftrightarrow & XH{-}Y\overset{-}{\cdot}Z{-}H \\ XH{-}Y\overset{-}{\cdot}Z{-}H & \longleftrightarrow & XH{-}Y{=}Z + H. \end{array}$$

Die Punkte zeigen die temporäre Richtung der „freien Affinität“ von Y an. Diese Darst. des Vorgangs erfordert eine Beschleunigung der Umlagerung durch SS. und ein von ihrer Ggw. unabhängiges schliefsliches Gleichgewichtsstadium. — Eine Verb. kann natürlich in einer von beiden oder je nach den Bedingungen auch in beiden Richtungen reagieren. In fast allen beobachteten Fällen geht anscheinend der erste Prozefs vor sich, während der letztere eine Ausnahme bildet. Selbstverständlich wird auf beiden Wegen derselbe Gleichgewichtszustand erreicht. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 146—47. 12/6. [5/6.*].) FAHRENHORST.

A. Lapworth und **A. C. O. Hann**, *Einige Eigenschaften des Campherchinonphenylhydrazons.* Wie BETTI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1995; C. **99**. II. 386) fand, bildet *Campherchinonphenylhydrazon* (Camphermethylenphenylhydrazon) gewöhnlich eine Mischung zweier desmotropen Formen. Die eine Modifikation vom F. 180° giebt mit $FeCl_3$ in Bzl. eine rötliche Färbung und ist daher jedenfalls die Enolform $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot N:NC_6H_5}{C\cdot OH}$, während die andere, welche durch Zusatz einer Spur Piperidin zur Lsg. des Hydrazons in Bzl. erhalten werden kann u. bei 155° schm., mit $FeCl_3$ keine Färbung giebt u. daher für die Ketoform $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:N\cdot NH(C_6H_5)}{C:O}$ angesehen wurde.

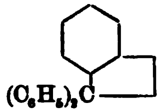
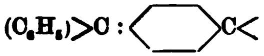
Auf Grund neuer Verss. können nun Vff. alle auf die Enolform bezüglichen Angaben BETTI's bestätigen, waren aber nicht in der Lage, eine zweite Modifikation in reinem Zustand zu isolieren, obgleich deren Ggw. nicht zweifelhaft sein kann. Die Substanz vom F. 155° ist jedenfalls ein Gemisch beider Formen. Die Geschwindigkeit, mit welcher in verschiedenen Lösungsmitteln ein Gleichgewicht zwischen der Keto- u. Enolform eintrat, wurde durch Beobachtung der Multirotation untersucht. Während in alkoh. Lsg. der Gleichgewichtszustand sofort erreicht wurde, ging die Umlagerung in Chlf. oder Bzl. sehr langsam vor sich und erforderte in 1%iger Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage. Bei Anwendung der reinen Enolform betrug die anfängliche Drehung in 0,1—1%iger Benzollsg. ca. $[\alpha]_D = +325°$ u. fiel je nach der Konzentration auf +205—290°. Bei gemischtem Material wurde die Ggw. beträchtlicher Mengen der Enolform stets durch ein Sinken der Drehung in verd. Lsg. angezeigt.

Eine Untersuchung des Einflusses katalytischer Agenzien auf die Umlagerung in Benzollsg. ergab, dafs Spuren primärer, sekundärer oder tertiärer Basen, sofern sie nicht zu schwach sind, beschleunigend wirken. Aufser anderen wurden NH_3, Anilin, Piperidin, Pyridin, Brucin und Strychnin in den Kreis der Unters. gezogen. SS. dagegen verzögern die Umlagerung; so kann man das Sinken der Drehung an jedem beliebigen Punkte durch Zusatz von etwas Trichloressigsäure aufhalten und durch Zusatz einer Base wieder fortschreiten lassen. In allen Fällen erwies sich, wie zu erwarten war, der Gleichgewichtszustand als unabhängig von den katalytischen Agenzien. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 143—44. 12/6. [5/6.*].) FAHRENHORST.

A. W. Harvey u. **A. Lapworth**, *Sulfocampholencarbonsäure.* Unterwirft man den beim Abdampfen der letzten Mutterlaugen von der Darst. des bromcamphersulfonsauren Ammoniums erhaltenen Rückstand der fraktionierten Extraktion mit A., so erhält man eine in durchsichtigen, calcitähnlichen Krystallen sich abscheidende neue Verb. der Zus. $C_{10}H_{15}SO_5NH_4$. Sie erwies sich bei näherer Unters. als das saure NH_4-Salz einer ungesättigten Sulfocarbonsäure, $COOH\cdot C_8H_{14}\cdot SO_3H$, welche Vff. als *Sulfocampholencarbonsäure* bezeichnen. Die S. entfärbt in wss. Lsg. sofort Bromwasser und eine kalte Lsg. von $KMnO_4$. Das Ba-Salz, $C_{10}H_{14}SO_5Ba$, sowie das Ca-Salz, $C_{10}H_{14}SO_5Ca$, krystallisieren gut u. sind in k. W. leichter l. als in heifsem. Das saure Ba- und Ca-Salz bilden feine Nadeln; Chlorid und Bromid krystallisieren schwer. Behandelt man die Lsgg. der Salze mit Brom, so entsteht eine *Sulfoncarbonsäure*, $COOH\cdot C_8H_{14}Br\cdot SO_2\cdot O$ (?) (O ring-bonded to C_8), kleine Prismen aus Chlf., F. 155° unter Zers., l. in Alkalien, wird aus der Lsg. durch SS. unverändert wieder gefällt. — Die Unters. der Verbb. wird fortgesetzt. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 142—43. 12/6. [5/6.*].) FAHRENHORST.

M. Gomberg, *Über das Triphenylmethyl.* (IV. Mitteilung.) In den früheren

Mitteilungen des Vf.'s über diesen Gegenstand (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3150; Amer. Chem. J. **25**. 317; Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2726; C. **1900**. II. 1275; **1901**. I. 1101; II. 933) war berichtet worden, daſs durch Einw. von verschiedenen Metallen auf Triphenylchlormethan ein stark ungesättigter KW-stoff, das Triphenylmethyl, entstehe, das sich nicht nur mit O selbst, sondern auch mit O-Verbb., wie Äthyläther, Essigester etc., vereinigt. Die Konstitution dieser Additionsprodd. hat Vf. unter Annahme der Vierwertigkeit des O zu erklären versucht. Um neues Licht in die beim Triphenylmethyl herrschenden Verhältnisse zu bringen, hat Vf. jetzt die Einwirkung von J auf Triphenylmethyl in eingehender Weise quantitativ verfolgt. Er hatte schon früher auf diese Weise einen Körper von der Zus. $(C_6H_5)_3CJ$ erhalten, was ihn u. a. zur Annahme des dreiwertigen C im Triphenylmethyl bestimmte. Vor Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse sei noch mitgeteilt, daſs sich Vf. in der vorliegenden Abhandlung gegen Aufstellung von Formeln ausspricht, wie:

I.  oder II. 

welche sich auf die Abspaltung von Halogenwasserstoff bei der B. des Triphenylmethyls stützen. Vf. glaubt ausführlich bewiesen zu haben, dafs zu letzterer Annahme absolut kein Grund vorliegt. Formel I. z. B. veranschaulicht in keiner Weise die Unbeständigkeit des Körpers, Formel II., die auf Grund der Zweiwertigkeit des C aufgestellt ist, die neuerdings von Kehrmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3819; C. **1902**. I. 44) befürwortet wurde, sei ebenfalls durch keine neuen Experimentalergebnisse gestützt.

Experimenteller Teil. Die Darst. des KW-stoffs erfolgte durch Einw. von Zink in granuliertem oder gepulvertem Zustande auf Triphenylchlormethan in Bzl. unter Luftabschlufs. Die Rk. ist in 5—15 Tagen beendet. Etwa $^1/_4$ des angewandten Triphenylchlormethans wird nicht reduziert, sondern in Form eines unl. Zinkchloriddoppelsalzes ausgeschieden. Die Benzollsg. wird im Vakuum eingedampft; behandelt man den Rückstand mit Ä., Essigester etc., so erhält man die Äther-, bezw. Esterverbb. des KW-stoffs; dagegen erhält man mit Aceton das Triphenylmethyl selbst; Bedingung ist, dafs alles Bzl. weggegangen ist. Die Neigung des KW-stoffs, mit Bzl. eine Verb. einzugehen, ist grofs. Diese Verb. $C_{25}H_{21}$, verliert das Bzl. bei 80 bis 90°. — Das *Triphenylmethyl*, $C_{19}H_{15}$, ist ziemlich beständig; an der Luft oxydiert es sich erst nach einiger Zeit. Es ist farblos, seine Lsgg., wie die der Äther-, bezw. Esterverbb. sind gelb. Ll. in Bzl., CS_2 und Chlf.; wl. in A., Ä. Die Lsgg. bilden bei Zutritt von Luft sofort unl. Triphenylmethylperoxyd.

I. Titrieren mit Jod. Triphenylmethyl vereinigt sich begierig mit J nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_3C + J = (C_6H_5)_3CJ.$$

Jedoch ist es dem Vf. infolge der Zersetzlichkeit des Jodadditionsprod. nicht gelungen, die Rk. zu einer streng quantitativen Methode für die Bestimmung des KW-stoffs zu verwenden.

Es konnten, wie aus einer Tabelle ersichtlich ist, höchstens 80% des KW-stoffs mit J titriert werden. Die Titration wurde in einem luftleeren Kölbchen in Bzl., CS_2 oder Lg. ausgeführt.

II. Umsetzung mit Ammoniak und Aminen. Elbs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 701), sowie Hemilian und Silberstein (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 741) haben durch Umsetzung von NH_3 und Aminen mit Triphenylbrommethan Basen dargestellt, in denen N-haltige Gruppen den Methan-H vertreten. Vf. hat solche Verbb. durch Umsetzung des Triphenyljodmethans mit verschiedenen Aminen erhalten.

Triphenylamidomethan, $C_{19}H_{17}N$, erhält man durch Einleiten von trockenem NH_3 in eine gekühlte benzolische Lsg. von Triphenyljodmethan, welches aus der Essigesterverb. des KW-stoffs bereitet wird. Die vom $(NH_4)J$ abfiltrierte Lsg. dampft man im Vakuum ein und versetzt den öligen Rückstand mit A.; wodurch er krystallinisch wird. Er wird in Ä. aufgenommen u. aus A. umkrystallisiert. F. 103°. Identisch mit der ELBS'schen, bezw. HEMILIAN'schen Base.

Triphenylmethyläthylamin, $C_{21}H_{21}N$. Die Darst. erfolgt analog dem vorigen Prod. Krystalle aus Essigäther, F. 75—77°; identisch mit dem aus Triphenylchlormethan und Äthylamin erhaltenen Prod. — *Triphenylmethylpropylamin*, $C_{22}H_{23}N$, F. 70—72°. — *Triphenylmethylamylamin*, $C_{24}H_{27}N$, konnte nicht fest erhalten werden; giebt durch Kochen mit verd. SS. Triphenylcarbinol, F. 159—160°. — *Triphenylmethylanilin*, $C_{25}H_{21}N$. Die Rk. vollzieht sich glatt u. quantitativ. F. 149—150° (ELBS, F. 146°; HEMILIAN, F. 144,5°). Auch die aus Triphenylchlormethan dargestellte identische Verb. zeigt denselben F. — Das aus der Base erhaltene Nitrosamin schmilzt, wie ELBS angiebt, bei 156°. Vf. konnte die Angaben von HEMILIAN, dafs die Base schon in der Kälte durch konz. SS. in Triphenylcarbinol übergeführt wird, bestätigen. — *Triphenylmethyl-o-toluidin*, $C_{26}H_{23}N$, farblose Krystalle, F. 140—142°. Wird im Gegensatz zur Anilinverb. in äth. Lsg. durch HCl leicht gespalten. — *Triphenylmethyl-p-toluidin*, $C_{26}H_{23}N$, Krystalle aus Chlf.-A. F. 177°.

III. Bildung von Perhaloiden. Vf. hat schon früher berichtet, dafs Triphenylbrommethan mit Jod ein Perjodid giebt, welches die Zus. $(C_6H_5)_3C \cdot BrJ_4$ zu besitzen schien; ein Perbromid der Zus. $(C_6H_5)_3C \cdot BrBr_2$ war ebenfalls erhalten worden. Vf. hat zunächst das aus Triphenyljodmethan erhaltene Perjodid analysiert; da es sich als Pentajodid der Zus. $(C_6H_5)_3C \cdot JJ_4$ erwies, hat Vf. nochmals alle vom Triphenylmethan sich ableitenden Perhaloide untersucht und sie sämtlich als Pentahaloide charakterisieren können.

Triphenylbrommethanpentabromid, $C_{19}H_{15} \cdot BrBr_4$. Man versetzt eine konz. Lsg. von Triphenylbrommethan in Chlf. mit der berechneten Menge Br in Chlf. unter Kühlung. Verliert das Br beim Stehen an der Luft; in gut verschlossenen Gefäfsen haltbar. — *Triphenylbrommethanpentajodid*, $C_{19}H_{15}BrJ_4$, entsteht durch Zusatz von J in Bzl.- oder CS_2-Lsg. zu einer warmen Lsg. des Triphenylbrommethans in denselben Lösungsmitteln. Ist schön krystallisiert, kann im Vakuum über H_2SO_4 mehrere Tage aufbewahrt werden. F. 92°. Die Gesamthalogenbestimmung erfolgte mit schwefliger S.

Triphenyljodmethanpentajodid, $C_{19}H_{15}JJ_4$, entsteht analog der Bromverb. Die Bestimmung des Halogens erfolgte wie bei der Bromverb. Kleine Prismen. Die gefundenen Werte für das Perjodid fielen etwas zu hoch aus, was Vf. auf das Vorhandensein von Ä. bei der Titration zurückführt. F. 90°; im Gegensatz zum normalen Jodid ziemlich beständig. — Das Verhalten der Perjodide des Triphenylbrom- u. Jodmethans gegen W. ist ein analoges. Es entsteht Triphenylcarbinol. — Durch Kochen mit A. entsteht in beiden Fällen Triphenylmethan infolge einer sekundären Wirkung des aus A. und J entstehenden HJ. Vermeidet man die B. des letzteren durch Zugabe von Zn-Staub oder molekularem Ag, so erhält man den Äthyläther des Triphenylcarbinols, F. 82—83°. Durch Einw. von Acetylchlorid wurde aus demselben nicht das erwartete Acetylprod. $(C_6H_5)_3CO \cdot C_2H_3O$, sondern Triphenylchlormethan erhalten. Durch Einw. von Ag-Acetat auf letzteres wurde das Triphenylmethylacetat, F. 87—88°, erhalten. — Durch Einw. von Metallen auf die Perhaloide wie Zn entsteht in beiden Fällen Triphenylmethyl.

IV. *Triphenyljodmethan*, $C_{19}H_{15}J$, erhält man, wenn man Triphenylmethyl, in Lg. gelöst, bei 60—70° mit Ligroinjodlsg. versetzt, bis kein J mehr absorbiert wird. Zunächst scheidet sich ein noch nicht näher unters., weifser Körper vom F. 176 bis 178° ab, darnach erfolgt die Ausscheidung des Triphenyljodmethans in grofsen Kry-

stalldrusen. Es ist im trockenen Zustand gelblich, färbt sich aber bald dunkelbraun; ist aus Essigester unverändert krystallisierbar. F. 132°; giebt mit W. Triphenylcarbinol, mit A. in der Hitze Triphenylmethan, bei Ggw. von Zn-Staub oder Eg. dagegen den Äthyläther des Triphenylcarbinols; mit Metallen entsteht Triphenylmethyl. An der Luft bilden die Lsgg. des Triphenyljodmethans unter J-Ausscheidung rasch Triphenylmethylperoxyd.

Durch Einw. von Chlorsilber auf Triphenylbrommethan — mehrere Tage in einer Einschmelzröhre — erhält man in quantitativer Ausbeute die entsprechende Chlorverb.; die Umsetzung mit der Jodverb. verläuft weniger glatt.

V. Bildung von Doppelsalzen. Der salzartige Charakter der Triphenylhalogenmethane äufsert sich auch in ihrer Fähigkeit, mit Halogenmetallen Doppelsalze zu bilden. NORRIS und SANDERS (LIEBIG's Ann. **25**. 55; C. **1901**. I. 463) haben ein Doppelsalz von Triphenylchlormethan mit ACl_3 beschrieben. Vf. hat nun gefunden, dafs den meisten phenylierten Halogenmethanen dieses Salzbildungsvermögen eigen ist. Benzotrichlorid vereinigt sich z. B. mit Antimonpentachlorid, Benzophenonchlorid, sowie Diphenylbrommethan mit $SbCl_5$ und $SnCl_4$ zu intensiv gefärbten Verbindungen; Triphenylbrommethan liefert mit $ZnCl_2$ eine allerdings nicht festwerdende Doppelverb. Mit $SnCl_4$ in benzolischer Lösung liefert es eine Verb. der Zus. $C_{19}H_{15}Cl + SnCl_4$; mit $SbCl_5$ entsteht ein roter, krystallinischer Körper $C_{19}H_{15}Cl + SbCl_5$. — *Tritolylchlormethan* besitzt aufserordentliche Neigung, mit Metallsalzen Verbb. einzugehen. Zinkdoppelsalz, $C_{22}H_{21}Cl + ZnCl_2$; Eisenchloridverb., $C_{22}H_{21}Cl + FeCl_3$, gelbe Krystalle; Quecksilberchloridverb., $C_{22}H_{21}Cl + HgCl_2$, rotgefärbt. — Triphenyljodmethan bildet ebenfalls Doppelsalze, nur ist deren Darst. infolge der leichten Oxydierbarkeit der Jodverb. sehr erschwert. — Aus den Unterss. folgt, dafs dem vom Triphenylmethyl sich ableitenden Jodadditionsprod. die Formel $(C_6H_5)_3C \cdot J$ zukommt. An der Hand von weiteren Erwägungen gelangte Verfasser, wie in früheren Mitteilungen zu der Schlufsfolgerung, dafs die Konstitution des ungesättigten Kohlenwasserstoffs am besten durch die Formel $(C_6H_5)_3C$ auszudrücken sei. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1822—40. 24/5. [5/5.] Ann. Arbor. Michigan.)

HÖNIGSBERGER.

J. T. Hewitt und **A. W. G. Woodforde**, *Nitrobromderivate des Fluoresceïns.* HEWITT und PERKINS (J. Chem. Soc. London **77**. 1324; C. **1900**. II. 1241; **1901**. I. 183) suchten die Nichtfluorescenz alkal. Lsgg. der Nitroderivate des Fluoresceïns durch die Annahme zu erklären, dafs die Alkalisalze des o-Nitrophenols das Metall an die Nitroxyl- u. nicht an die Hydroxylgruppe gebunden enthielten. Den Nitrogruppen im Dinitrofluoresceïn wurden die Stellungen 2 und 7 zugeschrieben (Numerierung des Fluoranringes analog der von RICHTER beim Xanthenkern angewandten). Diese Ansicht wurde unterstützt durch die Isolierung einer kleinen Menge einer Substanz vom F. 114° aus den Prodd. der Alkalischmelze des Dinitrofluoresceïns, welche für 4-Nitroresorzin (F. 115°) gehalten wurde.

Vff. zeigen nun, dafs diese Vermutung falsch ist, vielmehr aus der Alkalischmelze unter Einhaltung passender Vorsichtsmafsregeln 2-Nitroresorzin in beträchtlicher Menge isoliert werden kann, wie früher schon von MATRAS bewiesen ist. Dinitrofluoresceïn ist daher *4,5-Dinitrofluoresceïn*, und bei Einw. von Br auf die Verb. entsteht *4,5-Dinitro-2,7-dibromfluoresceïn*, welches dem ursprünglichen Dinitrofluoresceïn gleicht u. sich in Alkalien mit brauner Farbe löst; beim Erwärmen aber färbt sich die Lsg. blau, und SS. fällen aus ihr das *Hydrat* $\begin{array}{l} C_6H_4{-}C[C_6HBr(NO_2)(OH)_2]_2 \\ \diagdown CO \cdot O \end{array}$.

4,5-Dinitro-2,7-Dibromfluoresceïn wurde ferner charakterisiert durch sein Na-Salz, $Na_2C_{20}H_6O_9N_2Br_2 \cdot 2H_2O$, *Diacetylderivat*, $C_{20}H_6O_9N_2Br_2(C_2H_3O)_2$, F. 276°, und *Dibenzoylderivat*, $C_{20}H_6O_9N_2Br_2(C_7H_5O)_2$, F. 315°. — Das von BAEYER durch partielle

Einw. von Brom auf Fluoresceïn erhaltene *Dibromfluoresceïn*, $C_{20}H_{10}O_5Br_2$, ist anscheinend gleichfalls ein 4,5-Substitutionsprod., da bei Einw. von HNO_3 aus ihm ein von der 4,5-Dinitro-2,7-dibromverb. ganz verschiedenes Dinitroderivat entsteht. *Benzoylverbindung*, $C_{20}H_8O_5Br_2(C_7H_5O)_2$, F. 240—244°. — *2,7-Dinitro-4,5-dibromfluoresceïn* entsteht bei Einw. von HNO_3 auf 2,7-Dibromfluoresceïn oder von Brom auf 2,4,5,7-Tetranitrofluoresceïn. L. in Alkali mit purpurroter, durch Kochen nicht veränderter Farbe. Nitrogruppen machen den Pyronring nur dann unbeständig, wenn sie in o-Stellung zum O-Atom stehen; dies zeigt sich ebenso bei Einw. von NH_3, welches mit 4,5-Dinitro 2,7-dibromfluoresceïn anscheinend ähnlich reagiert, wie es REVERDIN im Falle des Dinitrofluoresceïns beobachtete, während mit 2,7-Dinitro-4,5-dibromfluoresceïn nur ein NH_4-Salz entsteht. — Das Na-Salz, *Diacetylderivat* (F. 215°) und *Dibenzoylderivat* (F. 301°) des 2,7-Dinitro-4,5-dibromfluoresceïns wurden dargestellt. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 128—29. 12/6. [28/5.*].) FAHRENHORST.

C. Smith, *Studien in der Tetrahydronaphtalinreihe.* I. *Die Diazoaminoverbindungen des ar-Tetrahydro-β-naphtalins.* BAMBERGER u. BORDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 625; C. **89**. I. 538) haben gezeigt, dafs ar-Tetrahydro-α-naphtylamin sich mit Diazoniumsalzen unter B. von Azoverbb. vereinigt. Die Verss. des Vf.'s ergaben nun, dafs ar-Tetrahydro-β-naphtylamin sich wie ein aromatisches Amin verhält und Diazoaminoverbb. liefert. Es wurden folgende neuen Verbb. dargestellt: *p-Toluoldiazoaminotetrahydro-β-naphtalin*, $C_{17}H_{19}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_{11}$, gelbe Krystalle, F. 107°, ll. in A. und Bzl., wl. in PAe. — *o-Nitrobenzoldiazoaminotetrahydro-β-naphtalin*, $C_{16}H_{16}O_2N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_{11}$, orangegelbe Krystalle, F. 134°. — *p-Nitrobenzoldiazoaminotetrahydro-β-naphtalin*, $C_{16}H_{16}O_2N_4$, schokoladenbraune, gut ausgebildete Krystalle, F. 179° unter heftiger Zersetzung. — *p-Brombenzoldiazoaminotetrahydro-β-naphtalin*, $C_{16}H_{16}N_3Br = Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_{11}$, citronengelbe, sich an der Luft schwach zersetzende Nadeln, F. 134°. — *Diazoaminotetrahydro-β-naphtalin*, $C_{20}H_{23}N_3 = C_{10}H_{11} \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_{11}$, gut ausgebildete, bernsteinfarbene Krystalle, F. 104°. — *β-Naphtalindiazoaminotetrahydro-β-naphtalin*, $C_{20}H_{19}N_3 = C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_{11}$, hellgelbe, glänzende Platten, F. 137,5°. — *Tetrahydro-β-naphtalinazo-β-naphtylamin*, $C_{20}H_{19}N_3 = C_{10}H_{11} \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$, dunkelrote, glänzende Krystalle, F. 130°, zl. in h. A. — *Tetrahydro-β-naphtalinazo-β-naphtol*, $C_{20}H_{18}ON_2 = C_{10}H_{11} \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, scharlachrote, grün schimmernde Krystalle, F. 153°, unl. in NaOH, wl. in h. A. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 137—38. 12/6. [5/6.*].) FAHRENHORST.

Emil Fischer u. **Max Slimmer**, *Über asymmetrische Synthese.* Zur Erklärung der Thatsache, dafs die Pflanze aus CO_2 u. H_2O optisch aktive Kohlehydrate bildet, während die chemische Synthese stets symmetrisch verläuft u. aus inaktivem Material stets wieder inaktive Substanzen hervorbringt, hat E. FISCHER schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3230; C. **95**. I. 81) die Hypothese aufgestellt, dafs die Kohlensäure von den komplizierten optischaktiven Substanzen des Chlorophyllkorns, bezw. der assimilierenden Pflanzenzelle, gebunden wird, und dafs dann unter dem Einflufs der einmal bestehenden Asymmetrie auch die synthetische Umwandlung in Zucker sich asymmetrisch vollzieht. Ist diese Erklärung richtig, so mufs die Möglichkeit vorliegen, auch die chemische Synthese asymmetrisch zu gestalten, wenn man von einer optischaktiven Substanz ausgeht; durch Einführung eines neuen asymmetrischen C-Atoms in das Molekül eines optischaktiven Körpers u. Abspaltung des ursprünglich aktiven Restes aus der derart zu gewinnenden neuen Verb. mufs es gelingen, auf synthetischem Wege ein asymmetrisches, optischaktives Molekül zu erzeugen. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, haben die Vff. aus dem Tetracetylhelicin das entsprechende, um ein C-Atom reichere Cyanhydrin dargestellt und dies durch Ver-

seifung in o-Oxymandelsäure übergeführt. Das Reaktionsprod. erwies sich in der That als optischaktiv, doch war das Drehungsvermögen zu gering, als dafs man dem Vers. eine entscheidende Bedeutung zusprechen könnte. Die Vff. haben sodann das Tetracetylhelicin mit Hilfe von Zinkäthyl in Tetracetylgluco-o-oxyphenyläthylcarbinol und diesen Alkohol durch Verseifung in o-Oxyphenyläthylcarbinol verwandelt, eine Verb., welche nach der Reinigung durch Dest. im Vakuum die spezifische Drehung von —9,83° zeigte. Da der bei der Verseifung des Tetracetylgluco-o-oxyphenyläthylcarbinols resultierende Traubenzucker wieder zum Aufbau von neuem Helicin verwandt werden kann, so ist theoretisch die Möglichkeit gegeben, mit derselben Menge Zucker unbegrenzte Mengen aktiven Carbinols zu erzeugen u. somit das Problem der asymmetrischen Synthese als gelöst zu betrachten.

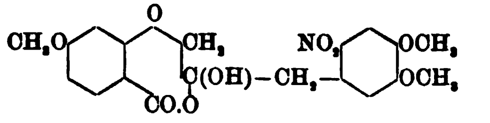
Das bereits von Schiff (Liebig's Ann. **154**. 22; C. **70**. 37) dargestellte *Tetracetylhelicin*, $OHC \cdot C_6H_4 \cdot OC_6H_7O_5(C_2H_3O)_4$, ist aus Helicin (100 g) durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (500 g) u. Natriumacetat (50 g) zu gewinnen, Ausbeute 88%. Farblose Nadeln (aus h. A.), F. 142°. Die optische Drehung ist in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden; es wurde gefunden: $[\alpha]_D^{20}$ = —23,48° (0,359 g in 6,3089 g Bzl.) und —37,15° (0,6221 g in 5,6947 g Aceton). — Übergiefst man 28 g Tetracetylhelicin mit 17 ccm wasserfreier Blausäure, so erfolgt sofortige Lsg., die chemische Rk. wird zweckmäfsig durch einen Tropfen alkoh. NH_3 eingeleitet. Das in quantitativer Ausbeute resultierende *Tetracetylhelicincyanhydrin*, $NC \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4$, bildet farblose Prismen (aus A.) vom F. 162°, ll. in Chlf. und h. A., wl. in Ä., fast unl. in W.; $[\alpha]_D^{20}$ = —24,32° (0,454 g in 4,1744 g Aceton). — Bei vorsichtiger Verseifung mit HCl und der berechneten Menge W. liefert das Cyanhydrin *Tetracetylgluco-o-oxymandelsäureamid*, $H_2N \cdot CO \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4$, linsenförmige Krystalle (aus h. A.) vom F. 205°. — Die Verseifung des Amids zur entsprechenden S. oder zur acetylfreien Gluco-o-oxymandelsäure ist nicht gelungen. Erwärmen mit verd. Mineralsäuren führt zu *o-Oxymandelsäure*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CO_2H$, bräunliches Öl, $[\alpha]_D^{20}$ = +1,9° (in Ä.); das Prod. wurde durch HJ zu o-Oxyphenylessigsäure reduziert und diese S. durch den F. und ihr Anhydrid identifiziert. Durch direkte Verseifung des Tetracetylhelicincyanhydrins ohne Isolierung des Amids wurden gleichfalls Präparate erhalten, welche eine spezifische Drehung von ca. +1,3° zeigten.

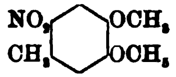
Tetracetylgluco-o-oxyphenyläthylcarbinol, $H_5C_2 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4$, ist durch Zusatz von 10 g Zinkäthyl zu einer Lösung von 25 g Tetracetylhelicin in 400 g Bzl. zu gewinnen; die Mischung wird zweckmäfsig 3 Wochen bei Zimmertemperatur aufbewahrt, schliefslich 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und zur Zers. der Zn-Verb. mit W. und verd. H_2SO_4 versetzt. Die Ausbeute ist quantitativ; das Carbinol bildet mkr. viereckige Blättchen (aus w. 60%ig. A.), die bei 150° weich werden und bei 156,5° schm.; $[\alpha]_D^{20}$ = —30° 10′ (0,1642 g in 5,1046 g Aceton). Erfolgt die Anlagerung des Zinkäthyls an das Tetracetylhelicin nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auf dem Wasserbade, so resultiert ein Produkt von der gleichen Zus., aber niedrigerem F. (128°). — Durch Abspaltung der Acetylgruppen mit Hilfe von k. Barytw. erhält man *Gluco-o-oxyphenyläthylcarbinol*, $H_5C_2 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$, weifses, durch Lösen in Essigester u. Ausfällen mit Ä. zu reinigendes Pulver, das bei 120° weich wird und bei 145—150° unter Zers. schm.; sll. in W. u. A.; reduziert Fehling'sche Lsg. beim Kochen nicht, wird durch Erwärmen mit verd. SS. rasch unter B. von Traubenzucker hydrolysiert. — Verseifung des Gluco-o-oxyphenyläthylcarbinols (bzw. der durch die Behandlung der Tetracetylverb. mit Barytwasser resultierenden Lsg. desselben) mit H_2SO_4 liefert *optischaktives o-Oxyphenyläthylcarbinol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$, welches durch Dest. im Vakuum zu reinigen ist; farbloses, dickes Öl von charakteristischem Geruch; $[\alpha]_D^{20}$ = —9,83° (0,4288 g in 4,2694 g Aceton). Geruch und sonstige Eigenschaften der Verb. entsprechen voll-

kommen dem inaktiven o-Oxyphenyläthylcarbinol, welches man von dem Chlorid der Methylsalicylsäure ausgehend gewinnen kann: das Methylsalicylsäurechlorid wird durch Behandlung mit Zinkäthyl in o-Methoxyphenyläthylketon verwandelt, dieses durch Erhitzen mit HCl in o-Oxyphenyläthylketon übergeführt u. letzteres mit Na-Amalgam reduziert.

Methylsalicylsäurechlorid, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$, wird am zweckmäfsigsten aus Methylsalicylsäure (30 g) und Thionylchlorid (100 g) dargestellt; es stellt eine farblose, schwach riechende Fl. dar, Kp_{17}. 145°. — 28 g des Säurechlorids, in 200 ccm Ä. gel. und mit 10 g Zinkäthyl behandelt, liefern *o-Methoxyphenyläthylketon*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5$, schwachgelbe Flüssigkeit von süfslichem, blumenähnlichem Geruch, $Kp_{16,5}$. 137°. — Schüttelt man das Keton mit der fünffachen Menge HCl (D. 1,19) 6 Stdn. im Rohr bei 110°, so resultiert *o-Oxyphenyläthylketon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5$, Fl. von phenolartigem Geruch, Kp_{18}. 115°. — Zur Reduktion werden 10 g in 100 ccm 4%ig. NaOH gel. und unter Kühlung allmählich 500 g Na-Amalgam eingetragen; das durch H_2SO_4 in Freiheit gesetzte *inaktive o-Oxyphenyläthylcarbinol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$, ist ein farbloses Öl vom $Kp_{0,25}$. 125—130°, wl. in h. W., mit Wasserdampf nur wenig flüchtig; beim Erwärmen mit 5%ig. HCl oder H_2SO_4 wird es rasch verharzt. In Geruch und all diesen Eigenschaften gleicht es durchaus dem aus Helicin gewonnenen aktiven Produkt. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1902**. 597—610. 5/6.*) HENLE.

W. H. Perkin jun., *Trimethylbrasilon.* PERKIN u. GILBODY (Proceedings Chem. Soc. **15**. 27; C. **99**. I. 750) haben gezeigt, dafs Trimethylbrasilin, $HO \cdot C_{16}H_{10}O(OCH_3)_3$, bei Oxydation mit Chromsäure Trimethylbrasilon, $HO \cdot C_{16}H_8O_2(OCH_3)_3$, liefert, und dafs letzteres durch HNO_3 in eine in gelben Nadeln krystallisierende Substanz verwandelt wird, welche sich in Alkalien mit purpurroter Farbe löst. Diese Lsg. giebt beim Stehen neben p-Methoxysalicylsäure zwei neutrale Verbb. vom F. 118°, bezw. 206°. Wie neue Verss. zeigten, besitzt die gelbe Substanz die Zus. $C_{19}H_{19}O_9N$ und wird als *Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon* bezeichnet. Sie liefert eine Acetylverb., und bei Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht 2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure; die Nitroverb. ist daher wahrscheinlich ein Lakton, und ihre Konstitution wird durch Formel I., oder eine ihr ähnliche, dargestellt.

I. 

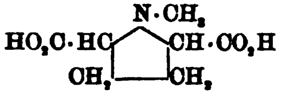
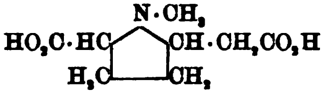
II. 

Die bei Einw. von KOH entstehenden neutralen Verbb. sind wahrscheinlich isomer und haben die Zus. $C_9H_{11}O_4N$. Da beide zwei Methoxygruppen enthalten, sind sie anscheinend Nitrodimethoxymethylbenzole, und zwar ist die Verb. vom F. 118° vielleicht identisch mit der von COUSIN (Ann. Chim. Phys. **13**. 480; C. **98**. I. 1023) dargestellten Substanz (II.). Die weniger l. Verb. vom F. 206° hat möglicherweise ein höheres Molekulargewicht u. entspricht vielleicht der Formel $(C_9H_{11}NO_4)_2$.

Vf. setzt die Unters. der Verbb. fort, hat sich aber zur vorläufigen Mitteilung seiner bisherigen noch unvollständigen Resultate durch die kürzliche Veröffentlichung von BOLLINA, KOSTANECKI u. TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1675; C. **1902**. I. 1355) genötigt gesehen. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 147—48. 12/6. [5/6.*].) FAHRENHORST.

Richard Willstätter u. Rudolf Lessing, *Über N-Methylpyrrolidin-α_1-α_2-dicarbonsäure.* (IV. Mitteilung über Carbonsäuren des Pyrrolidins.) Die Vff. haben vor einiger Zeit eine Unters. von Carbonss. der Pyrrolidinreihe in Angriff genommen, um auf synthetischem Wege einige wichtige Abbauprodd. von Pflanzenalkaloiden zu

gewinnen. Sie erhielten nun durch Einw. von Methylamin in benzolischer Lsg. auf Dibromadipinsäureester die N-Methylpyrrolidin-$\alpha_1 \cdot \alpha_2$-dicarbonsäure (I.), das niedere Homologe der Tropinsäure (N-Methylpyrrolidin-α_1-α_2-carbonessigsäure (II.).

I.  II. 

Die in zwei stereoisomeren Modifikationen mögliche S. wurde nur in der cis-Form erhalten. Dagegen erhielten die Vff. aus Dibromtetrabutantetracarbonsäure in geringer Ausbeute (wahrscheinlich) das cis-trans-Isomere, welches sich durch geringere Löslichkeit und höheren F. charakterisiert. Eingehender untersucht wurde nur die erste Modifikation. — Sie zeigt in ihrem Habitus, in der Zus. der Salze, in den Eigenschaften der Ester große Ähnlichkeit mit der Tropinsäure. Verschiedene Eigenschaften dagegen besitzen die Chlorhydrate (das Salz der neuen S. verliert leicht HCl); außerdem ist die Leitfähigkeit der neuen S. größer als die der Tropinsäure. Noch auffallender ist das verschiedene Verhalten der Estermethylate. Das Tropinsäurederivat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3271) wird schon bei gelinder Wärme durch kohlensaure Alkalien unter B. des ungesättigten Methyltropinsäureesters aufgespalten; das Jodmethylat des N-Methylpyrrolidindicarbonsäureester, dagegen ist selbst beim Kochen gegen Alkalien beständig. Dieser Unterschied wird durch die verschiedene Stellung des Carboxyls zur Aminogruppe bedingt, — Tropinsäure ist α- u. β-Aminosäure zugleich — und steht im Einklang mit den Beobachtungen WILLSTÄTTER's über die Jodmethylate von α-, β- u. γ-Aminosäureestern (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 584; C. **1902**. I. 570). Die Vff. stellten auch den N-Methylpiperidin-$\alpha_1 \cdot \alpha_2$-dicarbonsäureester, das niedere Homologe der N-Methylgranatsäure dar und untersuchten sein Jodmethylat; es ist alkalibeständig, zum Unterschied vom Methylgranatsäureesterjodmethylat. — *α_1-α_2-Dibromadipinsäurediäthylester*, $(C_4H_6Br_2)(CO_2C_2H_5)_2$. Man bromiert Adipinsäure bei 100—105° nach HELL-VOLHARD-ZELINSKI und trägt das rohe Bromid der gebromten S. in absol. A. ein. Beim Abkühlen krystallisiert die Hauptmenge des Esters aus, in der Mutterlauge bleibt ein beträchtlicher Teil flüssigen Esters. Vierseitige Prismen aus A. und PAe. F. 65,5—66,5°. Sll. in Ä., Bzl., h. A. u. PAe., unl. in W. — *N-Methylpyrrolidin-α_1-α_2-dicarbonsäure*, $(C_5H_9N)(CO_2H)_2$. Man versetzt Bromadipinsäureester mit einer 20%ig. Lsg. von Methylamin in Bzl. unter Kühlung, erhitzt 4 Stdn. auf 135° und kocht nach dem Verjagen des Bzl. mit $Ba(OH)_2$ unter Durchblasen von Wasserdampf so lange, bis kein Methylamin mehr entweicht. Hierauf fällt man das Ba aus, beseitigt den HBr mit Silberoxyd und entfernt das Ag mit H_2S. Das Filtrat wird dann eingedunstet, der Rückstand mit absol. A. extrahiert, wodurch man das ungelöst bleibende Rk.-Prod. fast rein erhält. Sechsseitige Prismen aus verd. A. F. 273—274° (Bräunung bei 235°). Wl. in h. A., fast unl. in k. A., Chlf., unl. in Ä. Sll. in sd. W., ll. in k. (bei 18,5° in 16 Tln.); ist wie Tropinsäure in schwefelsaurer Lsg. beständig gegen Permanganat, in Sodalsg. unbeständig. Silberoxyd reduziert rasch; zeigt ferner die Fichtenspanrk.; bildet mit SS. und Basen gut charakterisierte Salze; dagegen ist der saure Charakter vorherrschend. Die Leitfähigkeit der N-Pyrrolidindicarbonsäure ist bedeutend größer als die der Tropinsäure. So ist z. B., wie aus einer Tabelle ersichtlich ist, bei v (Verdünnung) = 1024 μ für Tropinsäure = 176,7 für die neue Säure = 620,1. — Kupfersalz, $C_7H_{10}O_4NCu(OH) \cdot 5H_2O$. Hellblaue, schiefwinkelige Blättchen aus W. F. 240° unter Zers., verliert sein Krystallwasser im Vakuum über H_2SO_4. — Silbersalz, $C_7H_9O_4NAg_2$, feine Nadeln aus W. — Die Zus. ist wie beim Salz der Tropinsäure nicht konstant, nähert sich aber den für obige Formeln berechneten Werten. — Chlorhydrat, $C_7H_{12}O_4NCl$, entsteht durch Eindunsten der S. mit HCl. Sechs-

seitige Prismen und Tafeln aus verd. A. F. 261—262° (Bräunung bei 235°). Ll. in W., wl. in A. Verliert beim Erhitzen mit W. sehr leicht HCl. Chloroplatinat, $(C_7H_{11}O_4N)_2H_2PtCl_6$. Sechsseitige Prismen. Ll. in W.

N-Methylpyrrolidin-α₁-α₂-dicarbonsäuredimethylester, $C_9H_{15}O_4N$. Lange Nadeln aus PAe. vom F. 35—36°. Kp_{17-18}. 140°. Sll. in A., Ä. und Bzl. und k. W., giebt in salzsaurer Lsg. mit $AuCl_3$ und Platinchlorid krystallinische Fällungen. — *Jodmethylat des Methylpyrrolidindicarbonsäureesters*, $C_{10}H_{18}O_4NJ$, entsteht durch Vereinigung des Esters mit Jodmethyl in alkoh. Lsg. in der Kälte. Prismen aus Essigester. F. 120—120,5° unter Zers. Ll. in W., A. in der Hitze; l. in Chlf. u. Methylalkohol; wird durch Kochen mit ätzenden und kohlensauren Alkalien, abgesehen von der Verseifung der Estergruppen, nicht verändert, während Tropinsäureesterjodmethyl aufgespalten wird. — *N-Methylpyrrolidin-α_1-α_1-α_2-α_2-tetracarbonsäuretetramethylamid*, $C_4H_7N\cdot(CO\cdot NH\cdot CH_3)_4$. α_1-α_2-Dibrombutantetracarbonsäureester reagiert weniger glatt mit Methylamin; als Dibromadipinsäureester vierseitige Prismen aus Weingeist. F. 230—230,5°. Wenig löslich in Wasser, Essigäther und Benzol. Durch Hydrolyse mit Baryt liefert es eine N-Methylpyrrolidindicarbonsäure, welche mit der oben beschriebenen in sämtlichen Reaktionen übereinstimmt, jedoch einen höheren F. (280—281°) und viel geringere Löslichkeit (bei 18,5° in 64,87 Teilen Wasser) besitzt. Sie stellt wahrscheinlich das cis-trans-Isomere derselben dar. — *N-Methylpiperidin-α_1-α_2-dicarbonsäuredimethylester*, $(C_6H_{11}N)(CO_2CH_3)_2$. Man erhält ihn durch Einwirkung von benzolischem Methylamin auf Dibrompentantetracarbonsäureester (Kp_{12}. 251—252°) bei 140—150°. Farblose Flüssigkeit. Kp_{18}. 140—141°. Wl. in k. W., noch weniger in h. Mit $PtCl_4$ giebt er keinen Nd., mit Pikrinsäure und $AuCl_3$ ölige Fällungen. Er zeigt grofse Ähnlichkeit mit dem Methylgranatsäuredimethylester von PICCININI (Gaz. chim. ital. **29**. II. 104; C. **99**. II. 808). Jodmethylat, $C_{11}H_{20}O_4NJ$, monokline Prismen, F. 167—168°. Sll. in h. W.; ll. in h. A., wl. in Essigäther, unl. in Ä.; wird aus konz. Lsg. durch Kaliumcarbonat als Ä. unl. Öl abgeschieden und ist gegen Alkalien in der Wärme ebenso beständig, wie das oben beschriebene Pyrrolidinderivat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2065—73. 7/6. [27/5.] München. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissenschaften.) HÖNIGSBERGER.

A. Soldaini, *Über die Zersetzungsprodukte von d-Lupanin aus „Lupinus albus“*. (Gaz. chim. ital. **32**. I. 389—402. — C. **1902**. I. 669.) ROTH.

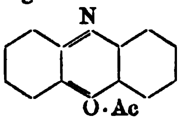
J. Bougault, *Oxydation des Morphins durch den Saft von Russula delica*. Vor einiger Zeit (J. Pharm. Chim. [6] **4**. 382) hat BOURQUELOT beobachtet, dafs in einer alkoh. Lsg. von Morphin durch den Saft von Russula delica ein Nd. erzeugt wird, in dem er ein Oxydationsprod. des Alkaloids vermutete. Vf. hat die Verss. mit Morphinchlorhydrat wiederholt und konstatiert, dafs der Nd. mit dem Chlorhydrat des durch Oxydation von Morphin mit Ferricyankalium in alkal. Lsg. entstehenden *Oxymorphins* (POLSTORFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 87; C. **80**. 134), auch Pseudomorphin, Dehydromorphin und Oxydimorphin genannt, identisch ist. — Das Drehungsvermögen des Oxymorphins ist in alkal. Lsg. sehr schwankend; es nimmt zuerst mit steigender Alkalinität ab, passiert ein Minimum und nimmt dann wieder zu. — Vf. macht im Anschlufs hieran auf die Schwerlöslichkeit des Oxymorphins aufmerksam. Das beste Lösungsmittel ist nach LAMAL ammonikalischer Amylalkohol. Eine Trennung des Morphins von Oxymorphin ist am besten durch Überführung in die Sulfate und Auslaugen derselben mit W. — das Oxymorphinsulfat ist swl. — zu erzielen. Zur Charakterisierung sehr kleiner Mengen von Oxymorphin löst Vf. dieselben in konz. H_2SO_4 und setzt zur Lsg. einen Tropfen einer sehr verd. Formollsg.; es entsteht eine grüne Färbung, während Morphin unter den gleichen Bedingungen eine intensive rotviolette Farbe erzeugt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1361—63. [9/6.*].) DÜSTERBEHN.

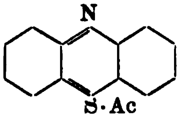
T. E. Thorpe und **G. Stubbs**, *Taxin, das Alkaloid des Taxus.* Zur Untersuchung wurden im Herbst gepflückte Blätter männlicher und weiblicher Bäume von Taxus baccata verwandt. Die gepulverten lufttrocknen Blätter wurden mit 1 %iger H_2SO_4 5—6 Tage digeriert, die Lsg. koliert, ohne zu konzentrieren alkal. gemacht und ausgeäthert. Aus dem Rückstand vom Ätherextrakt wurde *Taxin* in feinen, glänzenden Partikeln gewonnen. Es giebt Fällungen mit den meisten Reagenzien auf Alkaloide und Farbrkk. sowohl mit konz. H_2SO_4 allein, als auch in Mischung mit HNO_3, Molybdän- oder Chromsäure. Taxin ist sehr leicht Veränderungen unterworfen. Bei Einw. von verd. SS. entstehen wenigstens zwei Substanzen, deren Unters. aber infolge mangelnden Materials nicht vervollständigt werden konnte. Einige Salze des Alkaloids wurden dargestellt. Taxin liefert zwei Verbb. mit Goldchlorid, $C_{37}H_{52}NO_{10} \cdot HAuCl_4$, F. 72,5°, und $C_{37}H_{52}NO_{10} \cdot AuCl_3$, F. 132—134°. Das Jodmethylat $C_{37}H_{52}NO_{10} \cdot CH_3J$ entsteht beim Mischen des Alkaloids in Bzl. mit Jodmethyl; weißes, amorphes Pulver. Obwohl die erhaltenen Analysenresultate des Taxins und seiner Salze im wesentlichen mit der von Hilger und Brande aufgestellten Formel $C_{37}H_{52}NO_{10}$ übereinstimmen, sind die Vff. doch nicht der Ansicht, daß diese Formel endgültig bewiesen ist.

Vff. sind zur Zeit mit der Untersuchung des alkoh. Extrakt des Taxus, welcher ca. 26 % der trocknen Blätter beträgt, beschäftigt. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 123—24. 12/6. [28/5.*].) Fahrenhorst.

F. Kehrmann, *Über die Konstitution der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe und ihre Beziehungen zu den Azoniumkörpern.* Schon seit längerer Zeit ist man darauf aufmerksam geworden, daß manche Oxazin- und Thiazinfarbstoffe in vieler Beziehung den Safraninen ähneln; trotzdem aber werden sie, nach dem Vorgange von Bernthsen, Nietzki u. a., noch immer als p-chinoïde Körper angesehen. Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung bezüglich der Thiazinfarbstoffe äußerte Vf. schon vor einigen Jahren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1571; C. **97**. II. 352), er schlug damals für die Chloride des von Bernthsen entdeckten, sogen. Imidothiodiphenylimids und des Methylenblaus o-chinoïde, ein vierwertiges, basisches S-Atom aufweisende Strukturformeln vor. Im Laufe der Zeit ist Vf. dann zu der Überzeugung gelangt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2601; C. **99**. II. 912), daß diese Ansicht auch auf die Oxazinfarbstoffe zu übertragen sei, und die von ihm mit einer Anzahl Mitarbeiter in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen erweisen die Berechtigung dieser Anschauungsweise.

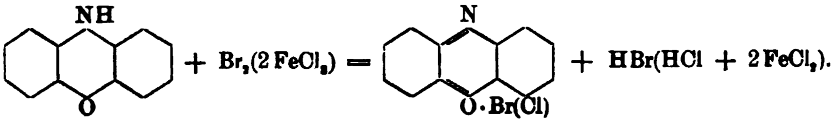
Oxazin- und Thiazinfarbstoffe müssen in der That als Amino- resp. Oxysubstitutionsprodd. zweier o-chinoïder Substanzen angesehen werden, welche dem Phenylphenazonium an die Seite zu stellen sind; ihre Konstitution ist durch die Formeln I. und II. wiederzugeben.

I. 

II. 

Es gelang, Salze des Phenazoxoniums und Phenazthioniums darzustellen und ihren Zusammenhang mit den Farbstoffen nachzuweisen; weiter ergab sich, daß:

1. die Salze des Phenazoxoniums u. Phenazthioniums in einfacher Weise durch geeignete Behandlung von Phenoxazin und Thiodiphenylamin mit Oxydationsmitteln entstehen:

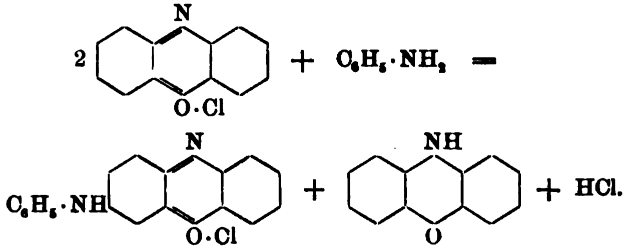


Entsprechend liefern die homologen Phenoxazine und Thiodiphenylamine, sowie die hierher gehörigen Derivate des Naphtalins und Phenanthrens, Azoxonium- und Azthioniumsalze. Phenoxazin, Thiodiphenylamin und deren Analoge sind demnach Leukokörper o-chinoïder Substanzen.

2. Diejenigen Azoxonium-, Azthionium- und Azoniummoleküle, in welchen die beiden p-Wasserstoffatome zum tertiären N nicht substituiert sind, sind ebenso unbeständig wie reaktionsfähig; teilweise oder vollständige Substitution dieser Wasserstoffatome durch Alkyle und noch mehr durch Aminreste oder Hydroxyle macht die Moleküle beständiger.

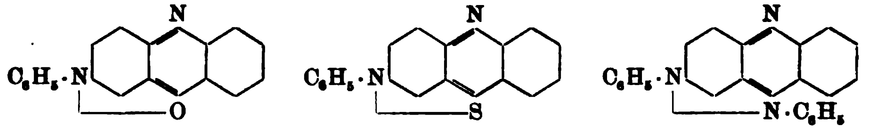
3. Azoxonium- und Azthioniumsalze mit substitutionsfähigen Wasserstoffatomen werden leicht durch Alkalien und Aminbasen unter B. von Farbstoffen angegriffen, und zwar im allgemeinen unter denselben Versuchsbedingungen, welche aus den Azoniumkörpern Rosinduline und Safranine entstehen lassen:

III.



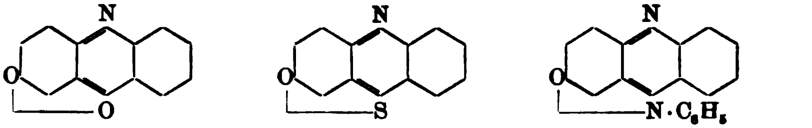
4. Die in p-Stellung zum tertiären N amidierten Azoxonium- und Azthioniumfarbstoffe existieren als freie Basen in Form innerer Anhydride, die ihre Analoga in der Azoniumreihe haben:

IV.

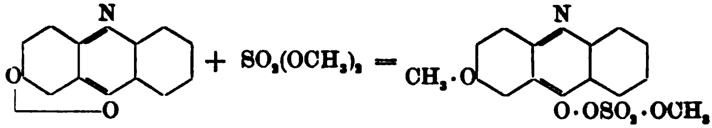


5. Die früher Oxazone und Thiazone genannten Anhydride hydroxylierter Azoxonium- und Azthioniumkörper, die zweckmäfsig in Azoxone und Azthione umzutaufen sind, existieren ebenfalls nicht in der p-chinoïden Form, sondern sie stellen sich durchaus den Rosindonen und Aposafranonen an die Seite:

V.



Alle drei Körperklassen addieren Methylsulfat unter Lösung der Brückensauerstoffbindung:



und die entstandenen Additionsprodd., welche den Charakter von Salzen besitzen, tauschen bei der Behandlung mit Aminbasen den an Kohlenstoff gebundenen Meth-

oxylrest gegen Aminreste aus unter B. derselben Farbstoffe, welche durch Einw. der Amine auf Azoxonium-, Azthionium- und Azoniumsalze gebildet werden.

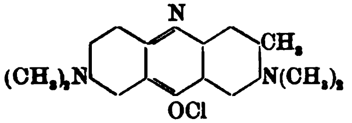
6. Das von BERNTHSEN entdeckte sogenannte Imidothiodiphenylimid ist das dem Aposafranin entsprechende 3-Aminophenazthionium; es enthält keine Imino-, sondern eine Aminogruppe und läßt sich diazotieren. Die Diazoverb. kuppelt mit Phenolen.

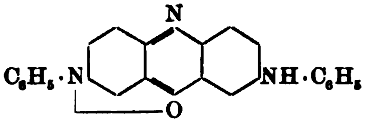
7. Ähnlich wie manche Azoniumbasen in freiem Zustande in einer Pseudoform existieren, scheint dies auch bei manchen Oxazin- und Thiazinfarbstoffen der Fall zu sein. Die Verhältnisse sind aber noch nicht genügend studiert, um bereits bestimmte Schlüsse ziehen zu können.

I. Über Azoxoniumverbindungen, gemeinschaftlich bearbeitet mit **Carlo Stampa, Paul Thomas, Walter Urech** und **Georg Herrmann.** A. Derivate des Phenoxazins. Das zu den Versuchen nötige Ausgangsmaterial wurde durch 40-stündiges Erhitzen gleicher Gewichtsteile o-Aminophenol und Brenzkatechin in mit CO_2 gefüllten Bombenröhren auf 250—260° dargestellt; in ganz reinem Zustande bildet es fast farblose Blätter, F. 156°, die sich in A. und Bzl. mit deutlich violetter Fluorescenz lösen. In alkoh. Lsg. entsteht mit Pikrinsäure ein dunkelolivgrünes, nicht salzartiges, additionelles Pikrat.

Die Existenz der Salze des *Phenazoxoniums* hat bisher, wegen ihrer großen Unbeständigkeit, nicht durch die Analyse bestätigt werden können, wohl aber wurde sie durch Rkk. nachgewiesen.

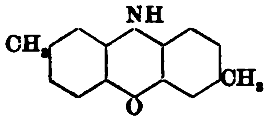
Behandelt man Phenoxazinlsgg. in Ggw. von Aminbasen mit Oxydationsmitteln, so wirken diese auf das primär entstehende Phenazoxonium sofort substituierend ein unter B. von Farbstoffen. Besonders leicht gelingt die Einführung eines oder zweier Anilinreste, die in p-Stellung zum Azinstickstoff treten. Von den Salzen des *3-Anilinophenazoxoniums* entsteht das Chlorid III. ausschließlich, wenn eine, überschüssiges Anilinchlorhydrat enthaltende verd. alkoh. Lsg. von Phenoxazin unter Umrühren mit alkoh. $FeCl_3$-Lsg. versetzt wird. Die Base selbst krystallisiert (aus A.) in durchsichtigen, blutroten, blätterigen Krystallen, F. 196—198°; sie löst sich in sehr stark verd. HCl mit fuchsinroter Farbe unter B. des in W. sll. Chlorids, schwerer l. ist das Nitrat. Das Chlorid des *3,6-Dianilinophenazoxoniums* stellt man am besten aus Monoanilinochlorid oder der freien Base und dem doppelten Gewicht Anilinchlorhydrat unter Zusatz von Anilin dar; goldglänzende Flittern (aus A. + W.), kaum l. in k. W., wl. in A. Färbt in wss. Lsg. tannierte Baumwolle genau wie Capriblau an, dem nach der neuen Auffassung Formel VI. zukommt. Die freie Base entspricht in ihrer Zus. der Anhydridformel VII.

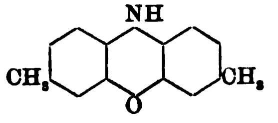
VI. 

VII. 

B. *Monomethylphenoxazin*. B. aus Brenzkatechin und o-Amino-m-kresol; fast farblose, körnige Krystalle (aus sd. Lg.), F. 123—125°. Fluoresziert nicht in Lsg., verhält sich gegen Oxydationsmittel genau wie Phenoxazin, von dem es sich aber dadurch unterscheidet, daß es nur mit 1 Mol. Anilin reagiert.

C. Dimethylphenoxazine. Die beiden theoretisch möglichen Isomeren VIII. und IX. entstehen durch Kondensation gleicher Moleküle von Homobrenzkatechin

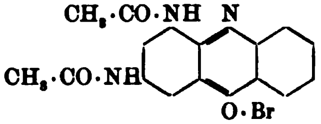
VIII. 

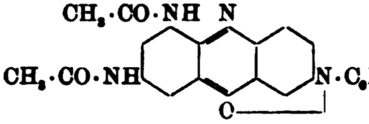
IX. 

und o-Amino-m-kresol bei 240—250°; durch wiederholtes Umkrystallisieren des Reaktionsprod. aus Bzl. erhält man Blättchen, F. 204—205°, und aus der Mutterlauge Nadeln vom F. 179°. Der hohe F. und das Verhalten gegen Oxydationsmittel und Amine spricht dafür, daſs die Blättchen das *3,6-Dimethylphenoxazin* vorstellen; es bleibt aber noch fraglich, ob die Nadeln das *3,7-Dimethylphenoxazin* sind. Beide Dimethylphenoxazine lösen sich ohne Fluoreszenz und gehen, besonders glatt das höher schmelzende, unter Einw. von $FeCl_3$ in alkoh., oder von Brom in alkoh. oder benzolischer Lsg. in Salze des *Dimethylphenoxazoniums* über; am leichtesten entsteht von diesen das Pikrat.

Oxydiert man Dimethylphenoxazin in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Anilinchlorhydrat, so entsteht ein fuchsinroter, kaum basischer Körper, welcher sich in engl. H_2SO_4 mit violetter Farbe löst und wohl einer anderen Klasse angehört als das Monoanilinophenazoxonium.

D. Über Azoxoniumfarbstoffe aus dem Turpin'schen Dinitrophenoxazin. Behandelt man das Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 2604 beschriebene Zinndoppelsalz des Diaminophenoxazins mit Acetanhydrid und Na-Acetat, so entsteht ein *Diacetaminophenoxazin*, hell graugelbe Nadeln (aus sd. A.), welches sich, mit W. aufgeschwemmt, auf Zusatz von $FeCl_3$ zu einer, das in W. ll. Chlorid des entsprechenden Diacetaminophenazoxoniums enthaltenden lauchgrünen Fl. löst. Das zugehörige *Diacetaminophenazoxoniumbromür* (X.) wird aus der Lsg. durch festes NaBr als metallglänzendes Pulver ausgeschieden; Anilin verwandelt dies in das Salz der *Anilinodiacetaminophenazoxonium*-Base (XI.), dunkelrote, schwach messingglänzende Nadeln (aus A. + Bzl.), F. 273°, die in der Form eines inneren Anhydrids

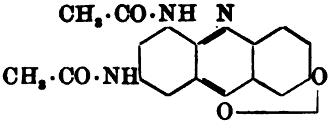
X. 

XI. 

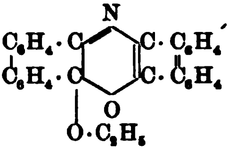
auftritt. Bei Ggw. überschüssigen Eisenchlorids geht die lauchgrüne Lsg. des Diacetaminophenazoxoniums langsam unter Entfärbung in eine Suspension des roten *Diacetaminophenazoxons* (XII.), mkr. schokoladebraune Nädelchen (aus Nitrobenzol), über, das, in Nitrobenzol gel., leicht Methylsulfat addiert unter B. des *Diacetaminomethoxyphenazoxoniummethylsulfats*; Anilin führt dieses in *Anilinodiacetaminophenazoxonium* über. — *Diaminophenazoxon.* B. (als Sulfat) aus dem Diacetylderivat beim Erwärmen mit 50%iger H_2SO_4 im Wasserbade; metallgrüne, glänzende Nadeln (aus sd. A.), wenig ll. in W., besser l. in sd. A. mit veilchenblauer Farbe.

E. Über Phenanthrazoxoniumverbindungen. Das Perbromid des Phenanthrazoxoniums (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34.** 1625; C. **1901.** II. 134) verwandelt sich durch Behandlung mit A. und Na_2CO_3 in das *Alkoholat des Pseudophenanthrazoxoniumhydroxyds* (XIII.), citronengelbe, glänzende Nadeln (aus A. + Bzl.), F. 245°; erwärmt man dies in alkoh. Lsg. mit konz. HCl, so entsteht das in saurer Lsg. auffallend beständige *Phenanthrazoxoniumchlorid* (XIV.) als kupferglänzendes, 3 Mol. H_2O enthaltendes Krystallpulver.

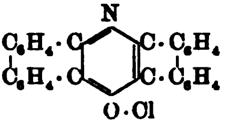
XII.



XIII.



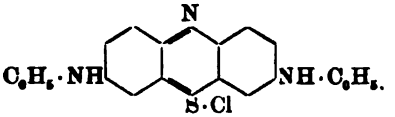
XIV.

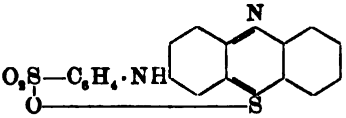


II. Über Azthioniumverbindungen, mitbearbeitet von O. Veselý, E. Misslin,

A. Gressly und L. Schild. A. Derivate des Thiodiphenylamins. Gießt man eine k. alkoh. Lsg. von Thiodiphenylamin unter Umrühren in überschüssige, eiskalte, angesäuerte $FeCl_3$-Lsg., so entsteht ein braungrüner, krystallinischer Nd. des Eisenchlorürdoppelsalzes des primären Oxydationsprodukts $(C_{12}H_8NSCl)_2 + FeCl_2$; in A. löst sich das Salz zunächst mit grünlichorangeroter Farbe, die Lsg. wird aber schnell grün unter Abscheidung eines grünen, undeutlich krystallinischen Pulvers. Anilin färbt die alkoh. Lsg. sofort grün und beim Erhitzen blau. — *Phenazthioniumbromid.* B. aus alkoh. Thiodiphenylaminlsg. und etwas HBr enthaltender 2—3%iger Bromlsg. bei 0°; grobkrystallinisches, olivengrünes Pulver. — *Phenazthioniumpikrat.* B. beim Eingießen einer bei 20° gesättigten, alkoh. Thiodiphenylaminlsg. in eine auf 0° abgekühlte, 3—4 Mol. S. und die $1\frac{1}{2}$-fache theoretische Menge $FeCl_3$ enthaltende alkoh. Pikrinsäurelsg.; sandiges, graugrünes Krystallpulver.

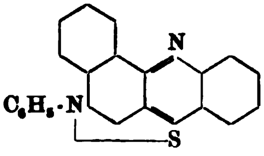
Beim Verreiben mit Anilin liefern diese Salze des Phenazthioniums einen methylenblauartigen Farbstoff (diphenyliertes LAUTH'sches Violett); mit überschüssigem Anilin in stark saurer Lsg. entsteht dagegen das Monophenylderivat des BERNTHSEN'schen sogen. Imidodiphenylimids, dunkelrote, deutlich messingglänzende, breite Blätter (aus Bzl. + A.), F. 150°, das nunmehr als *3-Monanilinophenazthionium* (IV.) aufzufassen ist. — *3,6-Dianilinophenazthioniumchlorid* (Diphenylthioninchlorid) (XV.). B. aus dem Monoanilinochlorid und Anilin bei Ggw. von wenig A. bei Zimmertemperatur; glänzende Krystallkörner. Färbt tannierte Baumwolle sehr licht- und seifenecht in methylenblauähnlichen, etwas stumpferen Tönen an. — *3-Sulfanilinophenazthionium* (XVI.). B. aus Thiodiphenylamin und einer $FeCl_3$ enthaltenden Lsg. von Natriumsulfanilat; sandiges, grünschwarzes Krystallpulver.

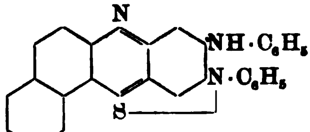
XV. 

XVI. 

B. Derivate des Thiophenyl-α-naphtylamins. Fügt man zu einer alkoh. Lsg. von Thiophenyl-α-naphtylamin eine gesättigte alkoh. Pikrinsäurelsg., kühlt auf 0° ab und oxydiert mit k. alkoh. $FeCl_3$-Lsg., so fällt das Pikrat des *α-Naphtophenazthioniums* in schokoladenbraunen Nädelchen aus. — *6-Anilinonaphtophenazthioniumanhydrid* (XVII.). B. (als Salz) durch Oxydation des Thiophenyl-α-naphtylamins in alkoh. Lsg. mittels $FeCl_3$ bei Ggw. von Anilinchlorhydrat; messingglänzende, braunrote Blättchen (aus A. + Bzl.), F. 179°. Leicht l. mit bordeauxroter Farbe in sehr verd. HCl unter B. des Chlorids.

C. Derivate des Thiophenyl-β-naphtylamins. *3-Anilino-β-naphtophenazthioniumanhydrid.* Darst. analog derjenigen des α-Derivates; violettbraune, glänzende Blättchen (aus Bzl. + A.), F. 175°, l. mit blaugrüner Farbe in verdünnten, kochenden Mineralsäuren unter B. der einsäurigen Salze, die durch W. teilweise dissociiert werden. — Pikrat des *β-Naphtophenazthioniums.* B. gleich derjenigen der α-Verb.; grüne Nädelchen. — *2,3-Dianilino-β-naphtophenazthioniumanhydrid* (XVIII.). Das Chlorid entsteht beim Sieden der Monoanilinoverb. in alkoh. Lsg.

XVII. 

XVIII. 

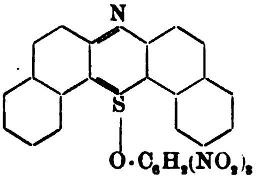
mit Anilinchlorhydrat; die freie Base bildet rotbraune, messingglänzende Nadeln (aus Bzl. + A.), F. 229°, die sich in sehr verdünnten h. Mineralsäuren mit blauer Farbe lösen.

D. Derivate des Thio-β-dinaphtylamins. Pikrat des *β-Dinaphtazthioniums* (XIX.). B. durch Oxydation einer mit Pikrinsäure versetzten alkoh. Lsg. von Thio-β-dinaphtylamin mit $FeCl_3$-Lsg.; dunkelgrüne, mikr. Nädelchen, die sich beim Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Entfärbung zersetzen. Anilin wirkt nicht substituierend ein. Ebensowenig erhält man einen Farbstoff durch Einw. von Oxydationsmitteln auf den Thiokörper in Ggw. von Anilinchlorhydrat.

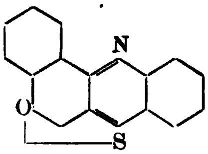
E. Derivate des Thio-α-dinaphtylamins. Pikrat des *α-Dinaphtazthioniums*. B. aus *Thio-α-dinaphtylamin* (aus α-Dinaphtylamin und Schwefel bei 230 bis 240° erhalten; orangegelbe Blättchen (aus A.), F. 176—177°), wie das isomere β-Derivat. Oxydiert man Thio-α-dinaphtylamin in Ggw. von Anilinchlorhydrat, so bildet sich ein Monoanilinoderivat, das sehr leicht in Anilin und *Dinaphtazthion* (s. später) zerlegt wird.

F. Über Azthione. Das Phenazthion (V.) entsteht in nur sehr mangelhafter Ausbeute beim Kochen einer mit wenig Na_2CO_3 versetzten wss. Lsg. von *3-Aminophenazthioniumchlorid* (Bernthsen's Iminothiodiphenylimidchlorhydrat); weit glatter bildet es sich durch Oxydation von Thiodiphenylamin mit $FeCl_3$. Rosettenförmig gruppierte, rotbraune Blättchen (aus Bzl.), F. 165—166°; zl. in sd. W., ll. mit gelblich fuchsinroter Farbe in A. und Eg. — *Phenonaphtazthion* (XX.). B. aus dem Sulfat des α-Naphtophenazthioniums, wenn dessen stark mit W. verd. schwefelsaure Lsg. längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt; als Nebenprod. ferner bei Darst. des 6-Anilino-α-naphtophenazthioniums. Braunrote Krystalle (aus Bzl.), F. 176°, fast unl. in W., ll. mit orangeroter Farbe in Bzl. und A. — *Dinaphtazthion* (XXI.). B. aus Anilinonaphtazthionium beim Aufkochen mit W.; dunkelbraune Blättchen (aus A. + Bzl.), F. 245°, unl. in W., zl. mit violettroter Farbe in A., Bzl. und Eg.

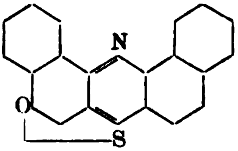
XIX.



XX.

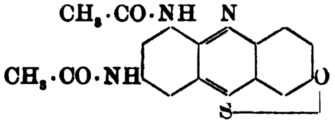


XXI.

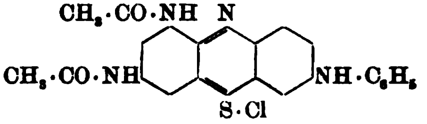


G. Über Azthioniumfarbstoffe aus 1,3-Dinitrothiodiphenylamin. Das acetylierte, durch Reduktion aus 1,3-Dinitrothiodiphenylamin entstehende Diaminothiodiphenylamin läfst sich in ganz analoge Prodd. überführen, wie die bereits beschriebene, entsprechend konstituierte Oxazinverb. Auf Zusatz einer konz. wss. $FeCl_3$-Lsg. zu einer kalt gesättigten alkoh. Lsg. von 1,3-Diacetaminothiodiphenylamin fällt das Eisenchloriddoppelsalz des *Diacetaminophenazthioniums*, $(C_{16}H_{14}O_2N_3\cdot SCl)_2FeCl_3$, als schwarzgrüner, krystallinischer Nd. aus. Das Salz ist sehr reaktionsfähig, denn es tauscht sehr leicht ein Wasserstoffatom gegen Hydroxyl oder gegen Aminreste aus; so entsteht durch länger andauernde Einw. von überschüssigem $FeCl_3$ *1,3-Diacetaminophenazthion* (XXII.), dunkelbraune Nädelchen (aus sd. Nitrobenzol),

XXII.



XXIII.



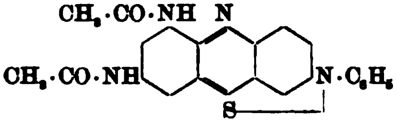
mit Anilin dagegen ein blauer Farbstoff, *1,3-Diacetamino-6-anilinophenazthioniumchlorid* (XXIII.), der sich einfacher beim Versetzen einer, mit wss. Anilinchlor-

hydratlsg. gemischten alkoh. Lsg. von 1,3-Diacetaminothiodiphenylamin bildet. Die freie Farbstoffbase, dunkelrotbraune Nädelchen mit Messingglanz (aus A.), F. 220 bis 225°, ist ein Anhydrid der Formel XXIV. Durch längeres Kochen der mit HCl versetzten alkoh. Lsg. erhält man daraus *1,3-Diamino-6-anilinophenazthioniumchlorid* in metallgrünen, in W. und A. mit kornblumenblauer Farbe löslichen Körnchen.

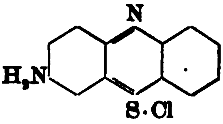
Methylsulfat addiert sich an das in Nitrobenzol gel. 1,3-Diacetaminophenazthion unter B. des methylschwefelsauren Salzes des *1,3-Diacetamino-6-methoxyphenazthioniums;* dieses Additionsprod. tauscht beim Behandeln mit Anilin den Methoxylrest aus, wobei dasselbe 1,3-Diacetamino-6-anilinophenazthionium resultiert, das durch Einw. von Anilin auf 1,3-Diacetaminophenazthioniumsalze entsteht.

H. Diazotierung des 3-Aminophenazthioniumchlorids. Gemeinsam mit **Schaposchnikoff** hat der Vf. früher schon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1571) darauf hingewiesen, dafs das sogen. Iminodiphenylimidchlorhydrat (aus Nitrothiodiphenylaminsulfoxyd durch Reduktion mittels $SnCl_2$ und HCl in alkoh. Lsg. entstehend) in Wahrheit eine Aminogruppe enthalten müsse, da es sich wie Aposafranin diazotieren lasse und dann mit Resorcin unter B. einer Azoverb. kupple, und dafs dies Verhalten zu Gunsten der Thioniumformel XXV. spreche. Vf. hat die Verss.

XXIV.



XXV.

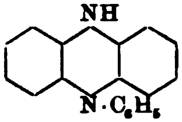


wiederholt, die Bedingungen für gutes Gelingen der Diazotierung des 3-Aminophenazthioniums festgestellt und die mit Resorcin erhaltene Azoverb. analysiert.

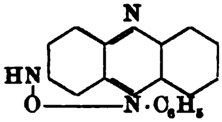
III. Nachträgliches über Azoniumverbindungen, bearbeitet mit **Hans Becker** und **Alexander Capatina.** Die in diesem Abschnitte mitgeteilten Beobachtungen sind geeignet, einige Lücken in der Beweisführung auszufüllen, welche sich mit dem Fortschreiten der Erkenntnis der Konstitution und des Zusammenhanges der drei Körperklassen immer mehr bemerkbar machten.

Die einfachste Leukoverb. in der Reihe der Azoniumkörper, das *Phenyldihydrophenazin* (XXVI.) läfst sich ohne Schwierigkeit durch Reduktion des Eisenchloriddoppelsalzes des Phenylphenazoniums mittels $SnCl_2$ und HCl erhalten; graugelbe

XXVI.



XXVII.



Blätter (aus Bzl.), F. 143°. Beim Erwärmen auf 80—100°, ferner in Lsg. oxydiert sich die Substanz bei Abwesenheit von SS. rasch an der Luft unter Rotfärbung und B. von Aposafranon; im übrigen zeigt sie weitgehende Ähnlichkeit mit den analogen Sauerstoff- und Schwefelverbb.

Durch Einw. von Hydroxylamin auf das Zinnchloriddoppelsalz des Phenylphenazoniums stellte Vf. das *3-Oxaminophenylphenazoniumanhydrid* (XXVII.), dunkelrote, in A., Bzl. und Essigsäure mit fuchsinroter Farbe l. Kryställchen, dar, welches mit dem sogen. Aposafranonoxim (O. Fischer u. Ed. Hepp, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1489; C. **1900**. II. 119) identisch sein sollte; Vf. konnte jedoch die darüber gemachten Angaben nicht bestätigen.

Methylsulfat lagert sich leicht an (in Nitrobzl. gel.) Rosindon an unter B. von *6-Methoxyphenylnaphtophenazoniummethylsulfat,* orangegelbe, nadelförmige Krystalle; NH_3 wirkt auf dieses, resp. das durch Aussalzen der wss. Lsg. mit NaBr entstehende Bromür leicht ein unter Abspaltung von Methylalkohol und B. von Rosindulin.

Gelegentlich der Darst. des Rosindons beobachtete Vf., daſs dabei als Nebenprod. immer dann auch das isomere Prasindon entsteht, wenn die Kondensation des Oxynaphtochinons mit Phenyl-o-phenylendiamin in saurer Lsg. stattfindet.

In einem Schluſswort weist Vf. darauf hin, daſs die von ihm vertretene Anschauung über die Konstitution der Oxazin- u. Thiazinfarbstoffe durch die Arbeiten von A. v. BAEYER und V. VILLIGER über die basischen Eigenschaften fast aller Arten von O-Verbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2679; C. **1901**. II. 973), sowie von A. WERNER über die Carboxonium- u. Carbothioniumverbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3300; C. **1901**. II. 1166) eine weitere Bestätigung gefunden hat. (LIEBIG's Ann. **322**. 1—77. 27/5. [11/1.] Genf. Chem. Lab. d. Univ.) HELLE.

Martin Heidenhain, *Die Anilinfarben als Eiweiſsfällungsmittel.* Über diese Arbeit ist bereits früher (C. **1902**. I. 1370) berichtet (nach PFLÜGER's Arch. **90**. 115). Zu ergänzen ist noch, daſs zu den Farbstoffen, welche sich als sehr intensive Fällungsmittel für Eiweiſs verhalten, auſser den Abkömmlingen der Naphtoldisulfosäuren und Naphtoltrisulfosäuren auch diejenigen der Chromotropsäure gehören. Mit der Zahl der sauren Gruppen im Farbstoffmol. wächst und mit dem Eintritt von Amidogruppen sinkt die Fällungskraft. Es wurden aber auch stark saure Farbstoffe beobachtet, die schwach fällend wirkten, und im Gegensatz hierzu ein schwach saurer Farbstoff, der Eiweiſs stark fällte; beide Farbstoffe (Blauschwarz B. mit einem OH und 3 Sulfonsäuregruppen, Fällungskraft bis zu 2 : 10000, oder etwa $^1/_4$ so groſs, wie bei analogen Farbstoffen, u. Brillantschwarz 3 B. mit einem OH und 4 Sulfonsäuregruppen, Fällungskraft bis zu 1 : 1000 oder etwa $^1/_{20}$ so groſs, wie bei entsprechenden anderen Farbstoffen) besaſsen ein hohes (757 und 860 betragendes) Mol.-Gew. Das Violettschwarz der bad. Anilin- und Sodafabrik besitzt schwache Acidität, aber groſse Fällungskraft; es liefert noch bei Verdünnungen von 1 : 40000 oder 60000 flockige Eiweiſsfällungen.

Für die *Harnunters.* schlägt Vf. vor, bei einem vorausgesetzten Eiweiſsgehalt von 1 : 1000—5000 eine Farblsg. von 0,2 $^0/_0$ in Menge von 2—3 ccm zu 15 ccm Harn zuzusetzen; letzterer ist mit 0,4 $^0/_0$iger Essigsäure so zu erwärmen, um das Eiweiſs in Acidalbumin überzuführen. Ein Überschuſs von S. ist zu vermeiden. (Münch. med. Wchschr. **49**. 437—40. [15/2.] Anat. Inst. Univ. Tübingen.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

Charles van Bambeke, *Über die Anwesenheit von Krystalloiden in den Autobasidiomyceten.* Die Beobachtung, daſs in den Hyphen des Mycels u. des Fruchtträgers von Lepiota meleagris Krystalloide enthalten sind, hat den Vf. veranlaſst, eine Sammlung mikroskopischer Präparate von Autobasidiomyceten auf die Ggw. von Krystalloiden zu prüfen. Zur Unters. gelangten 145 Arten, und zwar 140 zu der Ordnung der Hymenomyceten und 5 zu der der Gastromyceten gehörende. In 119 Fällen lieſs sich die Anwesenheit von Krystalloiden feststellen, da nun die zu der Unters. verwandten Präparate groſsenteils auſserordentlich ungeeignete Versuchsobjekte darstellten, wodurch der negative Befund in den übrigen 26 Fällen leicht zu erklären ist, so muſs angenommen werden, daſs die Ggw. von Krystalloiden sowohl im vegetativen Teil, wie auch im Fruchtträger der höheren Pilze aus der Gruppe der Autobasidiomyceten die Regel bildet. Bezüglich der Einzelergebnisse der Unters., welche tabellarisch zusammengestellt und durch Abbildungen erläutert sind, muſs auf das Original verwiesen werden. (Bull. Acad. roy. Belgique **1902**. 227—50. 5/4.*) HENLE.

Hanriot, *Über die Lipase des Blutes.* Vf. hält seine Angaben über die Ggw.

der Lipase im Blut und Serum DOYON und MOREL (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 621 und 1002; C. **1902**. I. 883 und 1305) gegenüber aufrecht und führt aus, daſs die Verss. dieser Autoren die seinigen und die daraus gezogenen Schlüsse nicht widerlegt hätten. Über die Ursache der vom Vf. bestätigten Nichtverseifung der zugesetzten Öle durch die Lipase hofft dieser später näheres mitteilen zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1363—65. [9/6.*].) DÜSTERBEHN.

Arthur Gamgee, *Chemische und physikalische Eigenschaften des Hämoglobins.* (Proc. Royal Soc. London **70**. 79—83. 31/5. [13/5.*]. — C. **1902**. I. 1017.) BÖTTGER.

A. Weitzel, *Über die Labgerinnung der Kuhmilch unter dem Einfluſs von Borpräparaten und anderen chemischen Stoffen.* Aus den angestellten Verss. ergab sich folgendes: Borax hemmt schon in geringen Konzentrationen (0,01—0,04 %) die Labgerinnung der Milch erheblich und macht dieselbe bei Zusätzen, die praktisch in Frage kommen können (1 g Salz auf 1 l Milch) unmöglich. Die schädigende Wirkung scheint auf der Alkaleszenz zu beruhen, wodurch das Labferment direkt angegriffen, bezw. zerstört wird. Auſserdem können die Alkalien die Menge der gel. Kalksalze der Milch vermindern (SÖLDNER). Analog wirken Natronhydrat, Soda, und, wenn auch geringer als die genannten, Natriumdikarbonat. In demselben Sinne wirken alle übrigen Salze von alk. Rk. — Salze, welche der Milch die gel. Kalksalze entziehen, wirken schon an sich hemmend auf die Verkäsung Kommt ihnen auſserdem alkal. Rk. zu, so macht sich auch der Einfluſs der Hydroxylionen geltend. Die Neutralsalze wirken im allgemeinen hemmend. Einige (NaCl u. LiCl) zeigen neben dem hemmenden Einfluſs in gröſseren Konzentrationen, bei Verwendung geringer Zusätze auch eine schwach fördernde Wirkung, Magnesiumsulfat giebt nach beiden Seiten erhebliche Ausschläge. Die Säuren wirken in geringen Mengen fördernd, was sich durch Vermehrung der gel. Kalksalze auf Kosten der vorher in der Milch nicht gelösten erklären läſst (SÖLDNER).. Von allen unters. SS. wirkt neben der Kohlensäure die Borsäure am schwächsten. Ebenso wie die SS. wirken die sauren Salze, welche bisher einer Unters. noch nicht unterworfen zu sein scheinen. Von den übrigen unters. Substst. übt Formaldehyd einen so stark schädigenden Einfluſs auf die Labgerinnung der Milch aus, daſs er wohl als direktes Gift für das Labenzym angesprochen werden muſs. Saccharin wirkt in geringen Mengen nicht erheblich, in stärkeren Lsgg. dagegen stark hemmend auf die Labgerinnung. Zucker, bis zu 20 % der Milch zugesetzt, ist belanglos für die Verkäsung derselben. (Arbb. Kais. Ges.-A. **19**. 126—66). PROSKAUER.

G. Sonntag, *Über die quantitative Untersuchung des Ablaufs der Borsäureausscheidung aus dem menschlichen Körper.* Die vom Vf. angestellten Verss. bestätigen die früheren Angaben über langes Verweilen der Borsäure im Organismus nach Borsäureeinnahme. Nach einmaliger Gabe von 3 g Borsäure war der Körper erst nach 5, 8 und 9 Tagen von der Borsäure gänzlich befreit. Die quantitative Bestimmung der in den einzelnen Zeitabschnitten ausgeschiedenen Borsäure ergab, daſs der Körper die Hauptmenge sehr schnell abstöſst. Die höchste Ausscheidungsziffer gaben schon die Harne der ersten 12 St. (50 %); zur Entfernung der letzten Hälfte braucht der Organismus noch Tage (etwa die achtfache Zeit). Nach 5 Tagen ist die Ausscheidung, soweit sie quantitativ verfolgt werden konnte, beendet. Dabei zeigten die von drei Personen erhaltenen Werte für die zwölfstündigen Ausscheidungen sehr gleichmäſsiges Abfallen der Borsäuremengen, das nach schnellem Anstieg der Ausscheidungsziffer von der ersten bis zu der zweiten und dritten Stunde einsetzt. Bemerkenswert erschienen noch die bei dem dritten Vers. in den Einzelstundenwerten sich zeigenden Schwankungen, welche wohl zum Teil (4—8 Stunden) in Beziehung zu der wechselnden Wasserausscheidung mit dem Harn stehen. (Auch für das W.

und für den aus dem Eiweifsstoffwechsel entstehenden Harnstoff fällt der Gipfelpunkt der Ausscheidungskurve im Harn auf die 2.—3. Stunde).

Zur Bestimmung der Borsäure im Harn wandte Vf. folgende Abänderung des POLENSKE'schen Verf. an (Arbb. Kais. Ges.-A. **17**. 561; C. **1901**. I. 130). Die gegebene Menge Harn wird mit Natronlauge alkal. gemacht, dann eingedampft; der Rückstand getrocknet und möglichst vollständig verascht. Die Asche wird mit heifsem Wasser erschöpft und die Aschenlsg. nach dem Ansäuern mittels Salzsäure mit Eisenchlorid im Überschufs versetzt. Dann wird bis zum Sieden erhitzt, mit Natronlauge neutralisiert, schnell abgekühlt u. auf ein bestimmtes Vol. (bei gröfseren Harnmengen auf $^1/_2$—1 l, bei kleineren Mengen auf 200 ccm) aufgefüllt. Die Fl. wird nun sofort durch ein Faltenfilter abfiltriert. Ist sie phosphorsäurefrei, was jedesmal durch Ammoniummolybdatlsg. geprüft wird, so können aliquote Teile (erforderlichen Falles nach Eindampfen auf geringe Volume) zur Borsäurebestimmung benutzt werden. Enthält die Fl. auch nur Spuren von Phosphorsäure, so wird ein aliquoter Teil (von $^1/_2$, bezw. 1 l 450, bezw. 900 ccm) wieder alkal. gemacht und bis auf etwa 100 ccm eingedampft, angesäuert, mit Eisenchlorid versetzt, neutralisiert, aufgekocht und nach dem Erkalten auf 200 oder 250 ccm aufgefüllt. Von der filtrierten phosphorsäurefreien Fl. werden dann für die Borsäurebestimmung 25 oder 50 ccm im Erlenmeyerkolben mit Salzsäure angesäuert, zur Vertreibung der Kohlensäure 10 Minuten lang am Steigrohr gekocht, dann abgekühlt und mit Methylorange als Indikator neutralisiert. (Man kann die phosphorsäurefreien Aschenauszüge auch nach dem von JONES angegebenen Verf. mittels Kaliumjodid und Kaliumjodat neutralisieren). Nach dem Auflösen von 4—5 g Mannit wird die Fl. mit Phenolphtaleïn versetzt und mit einer durch Baryt kohlensäurefrei gemachten Natronlauge bis zur deutlich rötlich-gelben Färbung titriert. — Die Titration wurde stets doppelt ausgeführt. Der Wirkungswert der Natronlauge war mittels einer durch Auflösen von reiner, mehrfach umkrystallisierter Borsäure unter Zusatz von Natriumkarbonat hergestellten Lsg. in derselben Weise bestimmt.

Bei Mengen von $^1/_2$—1 l verlangt das Veraschen des Trockenrückstandes, der anfangs stark aufbläht, viel Zeit. Es ist zweckmäfsig, den Rückstand, sofern nicht sehr grofse Platinschalen zur Verfügung stehen, in der Porzellanschale, in welcher er zur Trockne gebracht wurde, bis zum beginnenden Verkohlen zu erhitzen, dann erst mit W. in die kleinere Platinschale überzuspülen und nochmals zur Trockne zu bringen (am besten unter Benutzung eines mechanisch bewegten Rührers). Bei $^1/_2$—1 l Harn erfordert die Bestimmung 10—12 Stunden. Kleine Mengen können in der Platinschale unmittelbar eingedampft, der Rückstand anfangs im Trockenschrank langsam bis auf etwa 200° erhitzt und dann verascht werden, so dafs die ganze Bestimmung in etwa 5 Stunden beendigt ist. (Arbb. Kais. Ges.-A. **19**. 110—25.)

PROSKAUER.

Robert A. Hatcher, *Verminderung der Giftigkeit des Strychnins durch Kolloide.* Vf. hat konstatiert, dafs die Giftwirkung von Strychninsulfat durch die Ggw. kolloidaler Substanzen herabgesetzt wird. So z. B. erwies sich bei Fröschen die Dosis von 0,0045 mg Strychninsulfat pro Gramm Körpergewicht, in Form einer wss. Lsg. subkutan injiziert, als unbedingt tödlich, während ein Frosch erst durch eine Dosis von 0,0065 mg getötet wurde, wenn als Lösungsmittel dünner Gummischleim verwendet wurde, und auch diese Dosis noch überstand, wenn sie in dickem Gummischleim gel. injiziert wurde. (Amer. J. Pharm. **74**. 283—85. Juni. Western Reserve Univ.)

DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

Torald Sollmann, *Eine praktische Methode zur Darstellung eines Hämatinproduktes.* Vf. gründet sein Verf. auf folgende Überlegung: Durch die peptische Verdauung in saurer Fl. werden die Serumproteïde zunächst in Acidalbumine, darauf in Albumosen umgewandelt, während das Hämoglobin in Acidhämatin übergeht. Beim Neutralisieren der Fl. wird dann das Acidalbumin und Acidhämatin gefällt, während die Albumosen in Lsg. bleiben. Um nun beim Neutralisieren einen Nd. von reinem Hämatin zu erhalten, hat man nur nötig, die peptische Verdauung so zu leiten, dafs alles Acidalbumin in Albumose übergeht. — Zu 1000 ccm defibriniertem Ochsenblut setzt man 2000 ccm verd. HCl und 0,5 g Pepsin, füllt mit dieser Fl. Flaschen zu $^1/_4$ an, giebt in jede derselben ein Kryställchen Thymol und setzt sie 24 bis 36 Stunden einer Temperatur von 40° aus. Hierauf neutralisiert man den Inhalt mit Sodalsg. (gegen Lackmus), füllt die Flaschen mit k. W. auf, läfst absitzen, dekantiert die Fl. und wäscht den Nd. nochmals auf die gleiche Weise aus. Nun füllt man die Flaschen von neuem mit einer Mischung von 40 g verd. HCl, 0,5 g Pepsin und 960 g W., setzt etwas Thymol zu, digeriert 24 Stunden bei 40° und neutralisiert wie oben mit Sodalsg. Färbt sich eine Probe der mit dem gleichen Vol. Sodalsg. versetzten Fl. auf Zusatz von einem Tropfen Kupfersulfatlsg. rein blau, so wäscht man den Nd. durch Dekantieren bis nahezu zum Verschwinden der Chlorrk. aus und trocknet ihn auf dem Wasserbade. Färbt sich die Fl. durch den Tropfen Kupfersulfatlsg. dagegen rosa, so ist die Digestion mit Pepsin-Salzsäure zu wiederholen.

Ausbeute: 1,8—3% des Blutes. Schwarzes, körniges, nicht hygroskopisches, geruch- und fast geschmackloses Pulver von 0,7% Fe-Gehalt, langsam l. in 1%ig. Na_2CO_3-Lsg. und 0,2%ig. HCl, noch langsamer l. in 1%ig. HCl. Die Lsgg. sind trüb rötlichbraun und geben das charakteristische Hämatinspektrum. Die Löslichkeit wird durch Kochen der Lsgg. oder durch 24stündiges Erhitzen des Pulvers auf 100° nicht beeinträchtigt. Konz. Natronlauge liefert eine klare, dichroitische Lsg., welche die Biuretrk. nicht zeigt. Die salzsauren Lsgg. geben die Berlinerblaurk. nicht. (Amer. J. Pharm. **74.** 275—79. Juni. Cleveland, O. Pharmakol. Lab. d. Western Reserve Univ.) Düsterbehn.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Anästhesin solubile Dr. Ritsert* ist eine von der Kopfapotheke in Frankfurt a/M. in den Handel gebrachte l. fl. Form des Ritsert'schen Anästhesins (C. **1902.** I. 1415). — *Antimorphin* von Dr. Fromm in Hallungen soll aus einer Mischung von 40 g Tct. colombo, je 2 g Tct. Dogwoodin. succirubr. americ. (Piscidia Erythrina oder Rhamnus Frangula) und Paraguay Roux, 1 g Chinin. hydrochlor., 10 g Vin. Mandragorae, 50 g Aq. dest., 85 g Vin. Xerense und 15 g Vin. Hispanic. bestehen. In den Handel gebracht wird das Präparat von der Firma Noris Zahn & Co. in Berlin. Nach Lewin ist es als Heilmittel gegen den Morphinismus ohne Wert. — *Lipiodol* u. *Lipobromol* nennt Lafay Jod-, bezw. Bromöle mit 40% Jod-, bezw. 33,3% Bromgehalt, die an Stelle der entsprechenden Alkaliverbb. Anwendung finden sollen. Das Darstellungsverf. ist nicht bekannt. — *Purgen* ist nach Z. v. Vamossy eine Bezeichnung für Phenolphtaleïn, welches unter diesem Namen als Abführungsmittel in den Handel gebracht wird. — *Rodagen* ist ein von den Vereinigten chemischen Werken in Charlottenburg aus der Milch thyreoidektomierter Ziegen hergestelltes, 50% Milchzucker enthaltendes Präparat, welches nach Burghart & Blumenthal die Basedow'sche Krankheit in günstiger Weise beeinflufst. — *Serum gegen Kretinismus und Myxödem* (DRP. 131495; C. **1902.** I. 1385). — *Sirosol* ist eine von Reichold & Co. in St. Ludwig in

den Handel gebrachte, dem Sirolin ähnliche Zubereitung aus 10 g guajakolsulfosaurem Kalium, 30 g W., 5 g Extr. fluid. cort. aurantii und 105 g Sirup. simpl. (Pharm. Ztg. 47. 460. 11/6.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Carlo Formenti, *Analysen wahrer italienischer Bauxite.* (Gaz. chim. ital. 32. II. 453—61. — C. 1902. I. 1418.) ROTH.

Th. L. Watson, *Vorkommen von Uranophan in Georgia.* In Ottawa County, Quebek, und in Mitchell County, Nord-Carolina, findet sich der Uranophan als Umwandlungsprod. des Gummits, bei Stone Mountain, Georgia, aber bildet er Inkrustationen auf Kluftflächen von Granit. Er besitzt hier schwefel- bis lehmgelbe Farbe und ist so innig mit Hyalit vereinigt, daſs eine vollkommene Trennung kaum möglich ist. In dem mittelkörnigen, zweiglimmerigen Granit lieſs sich kein Uran nachweisen. PACKARD fand an thunlichst reinem Material die Zus.:

SiO_2	$U(UO_4)_2$	$(UO_2)_3$, Fe_2O_3, P_2O_5	Al_2O_3	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
18,55	47,18	4,95	6,33	6,64	1,98	13,28	98,91.

Offenbar war diese Probe doch nicht rein, ein Salpetersäureauszug ergab 60,14 UO_3 und 6,01 CaO. Nimmt man diese Zahlen als richtig an, die für SiO_2 und H_2O aus der ersten Analyse, vernachlässigt den Rest und berechnet auf 100, so erhält man Zahlen, die auf je ein SiO_2 u. H_2O mehr, als die Formel $CaO \cdot 2UO_3 \cdot 2SiO_2 + 6H_2O$ verlangt, führen. Bei der Knappheit und Unreinheit des Materials kann die zu viel gefundene SiO_2 u. das zu reichlich gewogene H_2O nicht Wunder nehmen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 13. 464—66. Denison University. Granville. Ohio.) ETZOLD.

J. M. Davison, *Innere Struktur des Cliftonits.* Vf. fand im Smithvillemeteoriten regulären Graphit teils in einzelnen Krystallen (Würfel und Oktaeder), teils in Verwachsung mit unkrystallisiertem Graphit. Der Kamazit und Tänit desselben Eisens enthielt keinen Cliftonit. Durch Anschleifen einiger der Krystalle lieſs sich klar erkennen, daſs dieselben keine Pseudomorphosen nach Pyrit sind, weniger sicher aber ist, ob der Cliftonit seine Form nicht vom Diamant erhalten hat, besonders weil sich im unl. Rückstand augenscheinlich Diamantfragmente fanden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 13. 467—68.) ETZOLD.

J. W. Leather, *Einige auſserordentlich salzreiche indische Quellwässer.* Vf. giebt die Resultate einer Untersuchung über die Zus. einiger Quellwässer aus dem Muttradistrikt in Indien. Die Wässer enthalten 200—2000 Teile Salze in 100000 Teilen, und zwar besteht ca. die Hälfte davon aus Chlornatrium. Der Gehalt an Carbonat beträgt 20—30, der an Nitrat 0—250 Teile; in einigen Proben wurden groſse Mengen Sulfat, in dreien die Ggw. von Calciumchlorid nachgewiesen.

Einige dieser Quellen werden zur Bewässerung der Felder gebraucht und geben einen Anhalt für die Frage, in welcher maximalen Salzkonzentration Pflanzen zu wachsen vermögen, ein im Hinblick auf die Alkaliländer Amerikas und die Usarländer Indiens wichtiger Punkt. Der Boden des in Rede stehenden Distrikts ist durchlässig, die Drainageverhältnisse sind gut, und es findet keine Anhäufung von Salzen in der oberen Bodenschicht statt. Praktische Verss. ergaben nun, daſs zur Bewässerung diejenigen Quellen gebraucht werden können, welche nicht mehr als ca. 500 Teile Salz in 100000 Teilen W. enthalten. Bei Usar- und Alkaliland hat sich ergeben, daſs diejenigen Böden, welche mehr als 0,1 % Salz enthalten, unfruchtbar sind. Unmittelbar nach der Bewässerung würde ein solcher Boden eine Lsg. von ca. 0,33 Teilen Salz auf 100 Teile W. enthalten, nach einigen Tagen aber geht das Ver-

hältnis des W. auf 10 oder 15% herab, und die erwähnte Lsg. erreicht in diesem Stadium eine Konzentration von ca. 1,0, bezw. 0,66%. Diese Werte stimmen praktisch mit dem überein, was über die Quellwässer bekannt ist. (Proceedings Chem. Soc. **18.** 127—28. 12/6. [28/5.*].) FAHRENHORST.

Analytische Chemie.

O. Rosenheim, *Die Zersetzung von Selen- und Tellurverbindungen durch Schimmelpilze und ihr Einfluſs auf die biologische Probe auf Arsen.* Die kürzlich von MAASSEN (Arbb. Kais. Ges.-A. **18.** 475; C. **1902.** I. 1245) über den biologischen Nachweis von Arsen und die B. organischer As-, Se- und Te-Verbb. durch Schimmelpilze veröffentlichte Arbeit veranlaſst den Vf., seine über das gleiche Gebiet gesammelten Forschungsresultate mitzuteilen. Die von GOSIO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1024; C. **97.** I. 1218) aufgefundene *Arsenprobe* besteht in der B. gasförmiger organischer Arsenverbb. von charakteristischem, knoblauchartigem Geruch, welche durch das Wachstum gewisser Schimmelpilze (Aspergillus, Mucor und Penicillium) in arsenhaltigen Medien hervorgebracht werden. Die Rk. ist sehr empfindlich und charakteristisch für Arsen. (ABEL und BUTTENBERG, Z. Hyg. **32.** 449; C. **1900.** I. 428). Vf. fand nun, daſs *Selen- und Tellurverbb.* ebenso durch Penicillium brevicaule zers. werden unter Auftreten eines charakteristischen Geruchs, welcher bei Selen skatol- oder merkaptanähnlich, bei Tellur knoblauchartig ist. Die Probe ist so empfindlich, daſs noch bei 0,01 mgr Substanz in 1 ccm Fl. ein kräftiges Wachstum des Schimmelpilzes eintritt. Im Gegensatz zu Arsen, werden reines Selen und Tellur durch den Schimmel nicht angegriffen. Als bestes Medium zur Ausführung der Probe erwies sich das von ABEL und BUTTENBERG (l. c.) empfohlene, sterilisierte Brotkrumen, zu welchen die zu prüfende sterile Fl. nach Infektion mit dem Schimmelpilz hinzugefügt wird. Vf. weist zum Schluſs noch einmal besonders darauf hin, daſs wie bei anderen chemischen Nachweisen von Arsen (vgl. ROSENHEIM, Chem. News. **83.** 277; C. **1901.** II. 234) auch bei der biologischen Prüfung die mögliche Ggw. von Selen und Tellur in Betracht zu ziehen ist. (Proceedings Chem. Soc. **18.** 138—39. 12/6. [5/6.*].) FAHRENHORST.

W. R. Lang, C. M. Carson u. J. C. Mackintosh, *Die Trennung von Arsen, Zinn und Antimon.* Eine zur Trennung von As, Sb u. Sn zu empfehlende Methode beruht auf der Oxydierbarkeit des Arsensulfids zu Arsensäure und der Löslichkeit des Antimonsulfids in Weinsäure: Man reduziert die zu analysierende Lsg. mit SO_2, fällt mit H_2S in h., nicht zu stark saurer Lsg., dampft den Nd. mit konz. HNO_3 zur Trockene, extrahiert die gebildete Arsensäure durch Digerieren mit W. und bestimmt das As im Filtrat als $Mg_2As_2O_7$. Der Rückstand wird eine Stunde mit einer konz. Weinsäurelsg. digeriert, die ungelöst bleibende Substanz geglüht und als SnO_2 gewogen; die weinsaure Sb-Lsg. versetzt man mit W. und HCl, fällt mit H_2S, oxydiert mit HNO_3, glüht u. wägt als Sb_2O_4. — Die Angabe von J. u. H. S. PATTINSON (J. Soc. Chem. Ind. **17.** 211; C. **98.** I. 1036), daſs konz. HCl, welcher $^2/_7$ ihres Volums H_2S-Wasser zugesetzt sind, keine merklichen Mengen von Arsensulfid löse, haben die Vff. nicht bestätigt gefunden. (J. Soc. Chem. Ind. **21.** 748. 16/6. [2/5.*].) HENLE.

A. G. Stillwell, *Graphit in Erzen.* Der Kohlenstoffgehalt von Erzen läſst sich ebenso wie der des Stahls durch Überführung des Kohlenstoffs in Kohlensäure und Absorption der letzteren mit Hilfe eines vorgelegten Kaliapp. ermitteln. Die abgewogene Substanz (bei Erzen mit einem C-Gehalt von über 25% verwendet man zweckmäſsig 0,25 g, bei solchen mit 15—25% 0,5 g und bei Erzen mit weniger als

15% 1 g) wird behufs Befreiung von organischen Beimengungen in einem Pt- oder Porzellantiegel zur Rotglut erhitzt, mit verd. HCl ausgekocht, die Lsg. durch einen Goochtiegel filtriert, Tiegel nebst Rückstand in einen Erlenmeyerkolben gebracht und mit 15 ccm einer gesättigten CrO_3-Lsg. und 75 ccm konz. H_2SO_4 erhitzt. Die entweichende CO_2 wird durch zwei Waschflaschen mit konz. H_2SO_4 hindurch in einen mit KOH gefüllten Absorptionsapp. geleitet und dieser, sowie ein angeschlossenes, H_2SO_4 enthaltendes Gefäfs gewogen. Von dem Resultat sind 0,0045 g abzuziehen, da das Gewicht des Absorptionsapp. im Lauf der Operation um diesen Betrag zunimmt. (J. Soc. Chem. Ind. 21. 759—60. 16/6. [25/4.*].) HENLE.

R. L. Taylor, *Über eine Modifikation der Rose'schen Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel.* ROSE (POGG. Ann. 71. 545) hat eine Methode zur Trennung von Co u. Ni veröffentlicht, die darauf beruht, dafs Co durch gewisse unl. Carbonate bei Ggw. von freiem Halogen als schwarzes Sesquioxyd gefällt wird:

$$2CoCl_2 + 3BaCO_3 + Cl_2 = Co_2O_3 + 3BaCl_2 + 3CO_2.$$

Nach ROSE's Vorschrift wird die mäfsig verd., viel überschüssige HCl enthaltende Lsg. der Chloride mit einem grofsen Überschufs von $BaCO_3$ versetzt und unter häufigem Umrühren 12—18 Stdn. stehen gelassen. Vf. hat diese Methode geprüft und fand, dafs dieselbe zuverlässige Resultate giebt, und dafs die Fällung erheblich beschleunigt werden kann, wenn die Ggw. freier S. vermieden wird. Die Angabe ROSE's, dafs die Fällung in neutralen Lsgg. nicht eintritt, ist unzutreffend. Als Ursache für die Verzögerung der Fällung wurde die durch die freie S. entwickelte CO_2 ermittelt, was auffallend ist, weil CO_2 bei der Rk. selbst gebildet wird. Im Filtrate wird Ni elektrolytisch bestimmt.

Diese Rk. läfst sich auch vorteilhaft für den qualitativen Nachweis von Co neben Ni verwerten. Das Gemisch der Sulfide wird in der üblichen Weise mit Hilfe eines Krystalles $KClO_3$ in HCl gelöst, die Lsg. zur Trockene verdampft, der Rückstand mit etwas W. aufgenommen und nach Zusatz von gefälltem $BaCO_3$ oder $CaCO_3$ u. Bromwasser 5 Min. lang unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Ist Co zugegen, so entsteht bald ein schwarzer Nd. Im Filtrate wird Ni durch Schwefelammonium nachgewiesen. (Chem. News 85. 269—70. 6/6. [18/2.*].) ALEXANDER.

Carl Arnold und **Max Behrens**, *Die Reaktion auf Zuckerarten mit o-Nitrophenylpropiolsäure.* Die von HOPPE-SEYLER und anderen zum qualitativen Nachweis von Traubenzucker im Harn vorgeschlagene Rk. mit o-Nitrophenylpropiolsäure in alkal. Lsg. ist von den Vff. nach verschiedenen Richtungen hin geprüft worden. Die Rk. ist zwar eine quantitative, vorausgesetzt dafs ein Überschufs von Nitrophenylpropiolsäure vorhanden, und die Lsg. stark alkal. ist, kann aber zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers im Harn nicht benutzt werden. Da auch andere, in alkal. Lsg. schwach reduzierend wirkende Körper, wie Milchzucker, Lävulose und nach F. FALCK selbst das indoxylschwefelsaure Kalium, welches ein n. Bestandteil des Harns der Omnivoren und Pflanzenfresser ist, eine B. von Indigotin aus der o-Nitrophenylpropiolsäure herbeiführen, so ist die Anwendung dieser S. zum Nachweis von Traubenzucker im Harn nicht zu empfehlen. (Pharm. Ztg. 47. 459. 11/6. Hannover. Chem. Instit. d. Königl. Tierärztl. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

P. W. Squire u. **C. M. Caines**, *Die Essigsäureprobe für Terpentinöl.* ALCOCK (Pharm. Journ. 9. 201) hat vorgeschlagen, die Mischbarkeit gleicher Volume Eg. und Terpentinöl für den Nachweis der Stärke des Eisessigs zu benutzen. Da dieser Vorschlag verschiedene Kontroverse über die Löslichkeit von Terpentinöl in Eg. hervorgerufen hat, haben Vff. die einschlägigen Verhältnisse untersucht. Alle geprüften Terpentinöle gaben mit dem gleichen Volum Eg. von der Stärke, die der Forderung

der britischen Pharmakopöe entspricht, trübe Gemische, während alle Sorten sich mit Eg. von 99,5 u. mehr Prozent klar mischten. (Pharm. Journ. **68.** 512—13. 14/6.) ALEXANDER.

A. Binz u. **F. Rung**, *Die Bestimmung des Indigotins auf geküpten Faserstoffen.* (Vierte Mitteilung über Indigofärberei.) (Vgl. Z. f. angew. Ch. **14.** 412; C. **1900.** I. 1174.) Vff. fassen ihre weiteren Verss. dahin zusammen: Die Prüfung der Eg.-Methode darf nicht, wie bisher, auf Verss. gegründet werden, bei denen der künstliche Indigo des Handels mit Eg. extrahiert wird. „Indigo rein" u. chemisch reiner Indigo werden zum Teil zerstört, wenn man sie bei Ggw. von Wollsubstanz mit Eg. kocht. Infolge dessen fallen bei der Extraktion geküpter Wolle mit Eg. u. nachfolgender Titraton des Indigos die Resultate zu niedrig aus. Die dabei entstehenden Fehler betragen im Durchschnitt 0,1 % des Fasergewichtes. Die Eg.-Methode ist daher als Vergleichsmethode immerhin brauchbar. (Z. f. angew. Ch. **15.** 557—59. 10/6. Bonn. Chem. Inst. der Univ. u. Siegfeld, Lab. von ROLFFS & Co.) WOY.

Holde und **Marcusson**, *Die quantitative Bestimmung von Kolophonium neben Fettsäuren in Seifen, Fetten, Ceresin etc.* Zur Bestimmung des Kolophoniums gilt das TWITCHELL'sche Verf. zur Zeit noch als das brauchbarste. Doch haften ihm Fehlerquellen an, welche zu erheblichen Fehlern führen können. Hauptfehlerquelle ist nie vollständig gelingende Veresterung der Fettsäuren, sowie die Ggw. nicht verseifbarer Stoffe in Kolophonium selbst zu 5—15 %, schliefslich Löslichkeit von Harzbestandteilen in s. wss. Fll. Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen haben Vff. folgendes Verf. ausgearbeitet, welches eine Vereinigung des TWITCHELL'schen und GLADDING'schen Verf. ist.

Bei Abwesenheit unverseifbarer Stoffe verseift man 5 g der Probe mit 50 ccm alkoh. KOH $^1/_2$ Stunde am Rückflufskühler, dampft die alkoh. Lsg. ein, nimmt den Rückstand mit W. auf, zersetzt mit HCl, zieht die Fettsäure mit Ä. aus, neutralisiert die s. Lsg., dampft auf 25 ccm ein, säuert mit verd. HCl an und äthert erschöpfend aus. Die nach Vertreibung des Ä. im Auszuge zurückbleibenden Fettsäuren löst man in 50 ccm abs. A., verestert sie unter guter Kühlung durch Einleiten eines mäfsig starken Stromes von trocknem HCl-Gas, läfst nach beendeter, 1—2 Stunden dauernder Veresterung das Kölbchen noch $^1/_2$ Stunde bei Zimmerwärme stehen, spült den Inhalt mit der 5fachen Menge W. in einen grofsen Erlenmeyerkolben und kocht etwa $^1/_4$ Stunde am Rückflufskühler. Die erkaltete Fl. schüttelt man im Scheidetrichter erst mit 100 ccm, dann noch einige Male mit je 50 ccm Äthyläther aus, löst im Ä. sich etwa abscheidende dunkle Oxysäure nach dem Ablassen des Ä. in wenig A. und fügt die entstandene Lsg. der äth. Lsg. hinzu, dampft die wss. Fl. nach vorherigem Neutralisieren mit Alkali auf etwa 50 ccm ein, säuert an und schüttelt wiederum mehrfach mit je 25 ccm Ä. bis zum Farbloswerden der Ätherschicht aus, um die in den Waschwässern löslichen Bestandteile des Kolophoniums noch zu gewinnen. Die vereinigten äth. Auszüge werden mit etwa 50 ccm Kalilauge (10 g Kali, 10 g A., 100 ccm W.) ausgeschüttelt. Die zwischen Ä. und Kalilauge auftretende braune, in W. lösliche Zwischenschicht, welche einen erheblichen Teil der in Lauge swl. Harzseifen enthält, läfst man mit der KOH ab. Die Ätherschicht wird mit W. gut gewaschen, noch zweimal mit je 10 ccm KOH und schliefslich wieder mit W. ausgeschüttelt, bis letzteres farblos bleibt. Die vereinigten wss. alkal. Auszüge werden mit 50 ccm Ä. behufs Entfernung mechanisch anhaftender Esteranteile geschüttelt. Die abgehobene Ätherschicht schüttelt man nochmals mit 5 ccm Kalilauge durch und vereinigt letztere mit der Hauptmenge der alkal. Auszüge. Die vereinigten alkal. Auszüge säuert man an und schüttelt bis zur Erschöpfung mit je 50 ccm Ä. aus. Die saure Lsg. wird neutralisiert, möglichst weit eingedampft, angesäuert und wieder mit Äther ausgezogen. Die gesamten Ätherauszüge werden

vereinigt, mit 20 ccm W. gewaschen und dann vom Lösungsmittel durch Abdestillieren befreit. Die so erhaltenen, noch durch nicht veresterte Fettsäuren verunreinigten Harzsäuren werden nach Abdampfen der Ätherreste in tarierter Glasschale auf dem Wasserbad, nötigenfalls zur Entfernung von kleinen Mengen W. unter Zugabe von wenig abs. A., gewogen, wobei sich das Überkriechen der äth. Harzlsg. am besten durch Einstellen der gewogenen Glasschale in eine zweite cylindrische Schale vermeiden läfst.

0,4—0,6 g der so erhaltenen SS. werden in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen 100 ccm fassenden Mefscylinder in 20 ccm 95%igen A. gel. Hat man weniger SS. erhalten, so werden die nachfolgend angegebenen Mengenverhältnisse der A.-Ä.-Mischung dementsprechend geändert. Bei gröfseren Mengen der SS. löst man das gesamte erhaltene Prod. in so viel 95%igen A., dafs 20 ccm, der Lsg., die dann zur weiteren Unters. mittels Pipette entnommen werden, etwa 0,5 g S. enthalten. Die alkoh. Lsg. versetzt man nach Zugabe von Phenolphtaleïn oder bei sehr dunklen Lsgg. von Alkaliblau 6 b mit so viel einer konz. wss. NaOH (1 NaOH : $2H_2O$), dafs die Fl. eben alkal. reagiert, erwärmt den lose verschlossenen Cylinder kurze Zeit im Wasserbade, läfst abkühlen, füllt mit Ä. auf 100 ccm auf, schüttelt durch, fügt 1 g gepulvertes und getrocknetes Silbernitrat hinzu und schüttelt 15 bis 20 Minuten behufs Überführung der SS. in die Silbersalze. Hat sich der aus fettsaurem Silberoxyd bestehende Nd. gut abgesetzt, nötigenfalls über Nacht, so zieht man mit einer Pipette etwa 70 ccm der Fl. in einen zweiten 100 ccm Cylinder ab, ev. unter Zuhilfenahme eines Faltenfilters. Diesen, das harzsaure Silber enthaltenden Anteil schüttelt man mit 20 ccm verd. Salzsäure (1 Teil konz. Salzsäure, 2 Teile W.) gut durch, hebt die Ätherschicht ab und schüttelt die wss. Fl. noch zweimal mit je 20 ccm Ä. aus. Die vereinigten äth. Auszüge werden mit etwa 20 ccm W. zur Entfernung der Salzsäure durchgeschüttelt, vom W. getrennt, in ein Kölbchen filtriert und von der Hauptmenge des Ä. durch Destillation befreit. Der Rückstand, etwa 10 ccm, wird in ein gewogenes Schälchen gespült und eingedampft, endlich durch kurzes Erhitzen auf 110—115° C. bis eben zur Klarflüssigkeit von Feuchtigkeit und anhaftendem Lösungsmittel befreit.

Das Gewicht des Rückstandes rechnet man auf die gesamte zum Gladding'schen Prozefs verwendete Säuremenge um und hat nunmehr den Gehalt an Harzsäure in dem nach Twitchell erhaltenen Säuremengen, wie die Prozentmenge Harzsäure in der gewogenen Substanz. Hiervon sind 0,4% als mittlere Korrektur in Abzug zu bringen. Der unverseifbare Anteil des Kolophoniums wird, wenn die wie vorstehend ermittelte Harzmenge unter 20% beträgt, durch die Korrektur 8% auf die gefundenen Harzmengen bezogen, berücksichtigt.

Bei über 20% Harzsäure bestimmt man die unverseifbaren Stoffe direkt, indem man die oben erhaltene äth. Lsg. der Ester nach vollständiger Beseitigung der Harzsäuren mit 25 ccm n. alkoh. KOH verseift, die Seifenlsg. mit 150 ccm W. versetzt, zweimal mit je 150 ccm Ä. auszieht, die Hauptmenge des Ä. abdestilliert und den Rest bei Zimmerwärme abdunstet. Die geringe Menge saurer Seife, welche noch im öligen Rückstand verbleibt, wird durch Behandeln mit wenig alkoh. Kali, langsames Verdampfen des A. und Aufnehmen mit PAe. entfernt. Das Gewicht des so gereinigten unverseifbaren Rückstandes wird zu der nach obigem Verf. gefundenen Menge Harzsäuren hinzugezählt.

Bei Ggw. unverseifbarer Öle nimmt man so viel in Arbeit, dafs das Gewicht der später abzuscheidenden Fettsäuren etwa 5 g beträgt. Die Probe wird unter Zusatz von thiophenfreiem Benzol verseift. Aus der Seifenlsg. werden die unverseifbaren Stoffe in bekannter Weise nach Spitz und Honig ausgezogen. Die verbleibende Lsg. von Harz und Fettseifen wird entsprechend der zuerst gegebenen Vorschrift weiter verarbeitet. Genaue gewichtsanalytische Bestimmung der unverseifbaren

Harzbestandteile ist in diesem Falle im allgemeinen nicht möglich, es ist daher der mittlere Wert von 8% zu der gefundenen Menge der Harzsäuren hinzuzuzählen.

Zur Harzbestimmung in Ceresin und Paraffin wird das Harz der Probe durch erschöpfendes Auskochen mit 70%igem A. entzogen, die vereinigten Auszüge werden nach völligem Erkalten filtriert. Aus der klaren Lsg. wird der A. abdestilliert, der Rückstand wird bei 110—115° C. bis eben zur Klarfl. getrocknet und gewogen. Bei gleichzeitiger Ggw. von Fettsäuren wird der mit 70%igem A. erhaltene Auszug nach dem Abdestillieren des Lösungsmittel nach der zuerst gegebenen Vorschrift weiter verarbeitet.

Nach Ansicht der Vff. dürfte die Ursache der Nichtveresterung der Harzsäuren vielleicht auf sterische Hinderung entsprechend der VICTOR MEYER'schen Veresterungsregel zurückzuführen sein. Es müfsten also die beiden zur Carboxylgruppe orthoständigen Kohlenstoffatome, mindestens aber eines der beiden substituiert sein. Mit dieser Auffassung steht im Einklang, dafs man aus den Harzsäuren durch Behandeln ihrer Silbersalze mit Jodalkyl in bequemer Weise zu den Estern gelangen kann. Insofern spricht das Verhalten der Harzsäuren ganz den Beobachtungen VICTOR MEYER's bei diorthosubstituierten Säuren. Die Gültigkeit der VICTOR MEYER'schen Esterregel ist zwar bisher noch nicht für teilweise hydrierte aromatische Verbb., wie sie in Harzsäuren vorliegen sollen, erwiesen worden. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **20**. 40—49. Juni.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 132264 vom 5/3. 1901. [2/7. 1902].

Friedrich C. Timm, Hamburg, *Verfahren zur Abscheidung von Sauerstoff aus Luft.* Das Verf. besteht in einer rationellen Ausführung der bekannten Verff. durch Überoxydation geeigneter Oxyde mittels Luft und Abscheidung des Sauerstoffs aus den überoxydierten Stoffen, u. zwar geschieht dies in der Weise, dafs die Sauerstoff aufnehmenden und abgebenden MM., welche sich in mehreren in absperrbarer Verb. stehenden Räumen befinden, mit den angewendeten gasförmigen Substanzen unter beliebigem Druck so lange behandelt werden, bis die jeweilige Rk. sich dem Ausgange des einzelnen Raumes nähert, worauf in der Fortgangsrichtung des Prozesses ein Raum vorgeschaltet wird, in dem sich die betreffende Rk. fortsetzt, während in einem gleichzeitig ausgeschalteten, zu der Fortgangsrichtung des Prozesses rückwärts gelegenen Raume sich die entgegengesetzte Rk. vollzieht.

Kl. 12k. Nr. 132909 vom 24/3. 1901. [3/7. 1902].

Louis Roeder, Wien, und **Heinrich Grünwald**, Ober-Laa (Wien), *Verfahren zur Herstellung von Blausäure, bezw. Cyanalkalien.* Bei dem Verf. der Gewinnung von *Cyanwasserstoffsäure* durch Überleiten von *Ammoniak* allein oder im Gemisch mit KW-stoffen (J. f. Gasbel. **39**. (1896) 117 ff. 140 ff.) über glühende Kohle bildet sich, wie die Gleichung:

$$2NH_3 + C = NH_4CN + 2H$$

ergiebt, der Hauptmenge nach *Cyanammonium. Blausäure* allein wird dagegen gemäfs vorliegender Erfindung gewonnen, wenn, statt Ammoniak allein oder im Gemisch mit KW-stoffen, ein Gemisch zweier Mol. Ammoniak mit einem Mol. *Stickoxydul* über hellrotglühende Kohle geleitet wird:

$$2(NH_3) + N_2O + 4C = 4(HCN) + H_2O.$$

Da jedoch das entstehende W. unter Wassergasbildung weiter auf die glühenden Kohlen einwirkt, mufs die Kohle im Überschufs vorhanden sein; das dabei entstehende Gasgemisch von Blausäure und *Wassergas* kann man über ein Gemenge gleicher Mol. Kaliumcarbonat u. Natriumcarbonat streichen lassen, um die Blausäure direkt auf Cyanalkalien zu verarbeiten.

Kl. 12l. Nr. 132915 vom 19/7. 1901. [2/7. 1902].

Julius Zabel, Hannover, *Verfahren zur Herstellung soldichter Siedesalztrockenflächen und Solbehälter.* Nach dem neuen Verf. werden alle mit Sole und Salz in Berührung kommenden, aus beliebigem Material bestehenden Flächen der Solbehälter, Salztrockenvorrichtungen etc. mit einem mehr oder weniger starken Überzug aus *Magnesiumoxychlorid*, dem sogen. *Sorelcement*, versehen, welcher die betreffenden Betriebsvorrichtungen vor Angriff schützt, ohne das Salz selbst in bezug auf Farbe, Geschmack und Geruch zu beeinflussen.

Kl. 12n. Nr. 132916 vom 18/10. 1900. [4/7. 1902].

Albert Vita, Friedenshütte, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelzink aus ammoniakalischen Zinklösungen unter gleichzeitiger Gewinnung von Cyanammonium.* Gleichzeitig *Schwefelwasserstoff* und *Cyanverbindungen* enthaltende Gase, z. B. *Koksgase*, ungereinigtes *Leuchtgas*, werden in ammoniakalische *Zinklösungen* geleitet und zwar so lange, bis das anfänglich neben dem *Schwefelzink* gebildete *Zinkcyanid* ebenfalls in Schwefelzink umgesetzt ist, wobei die Temperatur der Lsgg. so tief gehalten wird — zweckmäfsig durch Kühlung der eingeleiteten Gase selbst — dafs das gebildete *Cyanammonium* in der ammoniakalischen Zinklösung zurückgehalten wird, und ferner die Gase vorher vom Teer befreit werden, um das Schwefelzink in reiner Form zu gewinnen.

Kl. 12o. Nr. 132606 vom 20/6. 1901. [28/6. 1902].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Gewinnung von Eucalyptol aus Eucalyptusöl oder anderen Eucalyptol enthaltenden Flüssigkeiten.* Man scheidet das *Eucalyptol* durch Zusatz von wss. Arsensäurelsg. (ca. 75° Bé.) als krystallinisches Arseniat ab und zerlegt letzteres nach seiner Trennung von den fl. Bestandteilen mit Hilfe von Wasser oder Wasserdampf.

Gegenüber der analogen Verwendung von Phosphorsäure (Patentschrift 80118; Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 523; C. **95**. I. 1095) hat diejenige der Arsensäure den Vorteil, dafs sich die Arsensäure leichter regenerieren läfst, denn sie kann in gewöhnlichen Porzellan- oder Thongefäfsen bis zur erforderlichen Konzentration eingedampft werden.

Kl. 12q. Nr. 132645 vom 28/6. 1900. [3/7. 1902].

F. Hoffmann-La-Roche & Co., Basel, *Verfahren zur Abscheidung der Guajakolsulfosäure des Patentes 109789.* Die in der Patentschrift 109789 (vgl. C. **1900**. II. 460) beschriebene *Guajakolsulfosäure* wurde bisher behufs Reindarstellung in ihr Bariumsalz umgewandelt, das dann durch verd. Schwefelsäure zersetzt wurde. Die Abscheidung dieser Guajakolsulfosäure aus dem W. l. Sulfurierungsprod. des Guajakols gelingt nun auch in einfachster Weise, wenn man dasselbe direkt oder nach der Neutralisation mittels Alkalicarbonats mit einer gesättigten Lsg. von Chlorkalium oder Chlornatrium mischt. Beim völligen Erkalten scheidet sich die Guajakolsulfosäure frei von anderen Bestandteilen des Sulfurierungsgemisches und gebunden an Kalium, bezw. Natrium aus. Das so gewonnene guajakolsulfosaure Alkalisalz läfst sich durch ein- oder höchstens zweimaliges Umkrystallisieren aus W. absolut chemisch rein erhalten. Die TIEMANN-KOPP'sche S., bezw. deren Kaliumsalz, welches dadurch charakterisiert ist, dafs die wss. Lösung mit Eisenchlorid und Ammoniak sich rot oder schmutzigrot färbt, wird nicht ausgesalzen.

Schlufs der Redaktion: den 30. Juni 1902.

Kutscher, F. 190.
Lang, W. R. 231.
Lapworth, A. 189. 207. 208. 209. 210.
Leather, J. W. 230.
Lessing, R. 216.
Lowry, T. M. 182.
Ludlam, E. B. 196. 198.
Mackintosh, J. C. 231.
Marcusson 233.
Matignon, C. 184.
Mauê, A. 195.
Meerwein, H. 205.
Misslin, E. 222.
Noyes, A. A. 181.
Oechslen, R. 194.
Paolini, V. 187.
Patterson, T. S. 188.
Perkin, A. G. 198.
Perkin jun., W. H. 191. 216.
Piesen, R. 204.
Ponzio, G. 185.
Richardson, O. W. 189. 190.
Robertson, P. W. 178.
Roloff, M. 177.
Rosenheim, O. 231.
Rung, F. 233.
Sammet, G. V. 181.
Schaposchnikoff 225.
Schild, L. 223.
Schmitz, L. 188.
Schroeter, G. 188. 205. 206. 207.
Sieden, F. 195.
Slimmer, M. 214.
Smith, C. 214.
Sodeau, W. H. 182.
Soldaini, A. 218.
Sollmann, T. 229.
Sonntag, G. 227.
Squire, P. W. 232.
Steinwehr, H. v. 178.
Stampa, C. 221.
Stillwell, A. G. 231.
Stubbs, G. 219.
Tanatar, S. 183.
Taylor, R. L. 232.
Thomas, P. 221.
Thorpe, T. E. 219.
Urech, W. 221.
Veselý, O. 222.
Watson, T. L. 230.
Wedekind, E. 194.
Wegscheider, R. 199. 201. 202. 203. 204.
Weitzel, A. 227.
West, C. A. 184.
Wilderman, M. 181.
Willstätter, R. 216.
Woodforde, A. W. G. 213.
Yoshitake, E. 198.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 7. Juli 1902.

12i. C. 9772. **Chlorate und Perchlorate**, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von —. Pierre Lederlin, Chedde, Frankr. 11/4. 1901.

12p. D. 11068. **Formaldehyd-Caseinverbindung**, Verfahren zur Darstellung einer —. Dr. Eugène Louis Doyen, Paris. 28/10. 1900.

12q. F. 15827. **Anthranilsäure**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 18/1. 1902.

22b. F. 15992. **Farbstoffe der Akridinreihe**, Verfahren zur Darstellung gelber bis orangegelber — ; Zus. z. Anm. F. 15472. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 4/8. 1902.

22d. R. 15968. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen —; Zus. z. Anm. R. 15227. Friedrich Reisz, Höchst a. M. 25/10. 1901.

23d. L. 14852. **Kerzen**, Verfahren zur Herstellung von —, Salben, Schmiermitteln u. dgl. Dr. Liebreich, Berlin. 8/11. 1900.

26a. M. 20143. **Ammoniak**, Verfahren und Apparat zur Gewinnung von brennbaren Gasen und — aus wasserreichen oder bituminösen Brennstoffen. Dr. L. Mond, London. 9/8. 1901.

40a. H. 26672. **Zinkdämpfe**, Verfahren zur Beseitigung des Bleies aus bleioxydhaltigen —; welche durch Destillation bleihaltiger Zinkerze in Retorten durch Erhitzen mit Kohle erhalten werden. Evan Henry Hopkins, South Kensington, Engl. 17/9. 1901.

40a. M. 20381. **Zinnerze**, Verfahren zum Aufschliessen und Anreichern von — unter Gewinnung des in denselben enthaltenen Silbers, Bleis, Wismuts, Wolframs und Kupfers. Dr. Hans Mennicke, Kempen a. Rh. 28/9. 1901.

Klasse:

40a. T. 7448. **Zinkdestillation**, Verfahren der — unter gleichzeitiger Gewinnung von Erdalkalisulfiden. Henri Maurice Taquet, Argenteuil, Frankr. 20/3. 1901.

10. Juli 1902.

8k. A. 7506. **Färben und Drucken**, Verfahren zum — mit Schwefelfarbstoffen, Sulfit und Glukose. Aktien-Gesellschaft f. Anilin-Fabrikation, Berlin. 12/11. 1900.

12d. O. 3789. **Kohle**, Verfahren zur Gewinnung und Wiederbelebung von — mit grosser Entfärbungskraft. Raphael Ostrejko, Satkuny, Russland. 29/8. 1901.

12o. F. 15490. **Anthrachinon-β-monosulfosäure**, Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus — und p-Toluidin. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 8/10. 1901.

12o. F. 15786. **Cyclogeraniolanoxycarbonsäure**, Verfahren zur Darstellung einer —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 10/1. 1902.

12o. R. 16850. **Wismutoxyjodidagaricinat**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. R. 16178. J. D. Riedel, Berlin. 7/2. 1902.

22h. H. 27829. **Firnisersatzstoff**, Verfahren zur Herstellung eines Leinöl- und —; Zus. z. Pat. 129809. Dr. J. Hertkorn, Berlin. 26/3. 1902.

22h. J. 6722. **Firnisse**, Verfahren zur Herstellung naphtalinhaltiger —. Dr. Max Isleib, Bielefeld und Louis Knoche, Hamm i. W. 9/4. 1902.

31c. R. 16458. **Verbleien**, Verfahren zum — oder Verzinnen von Thonhähnen. Carl Ruppel, Höchst a. M. 5/8. 1902.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstrasse 11.

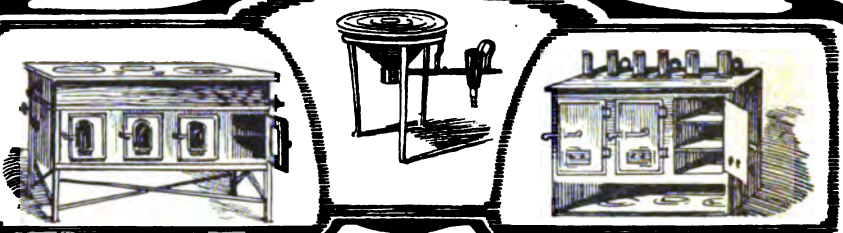
In unserem Verlage erschien:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch der wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand 3 ℳ 60 ₰.



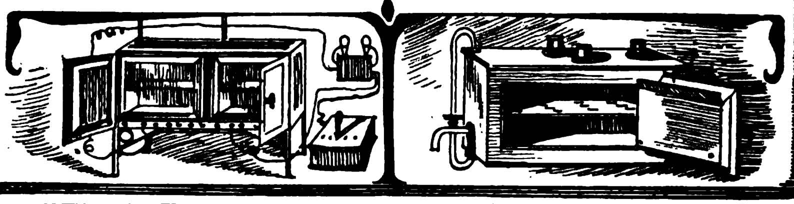
R. Hanfland

Gegr. 1865. Berlin NO. 43. Friedenstr. 108.

Fabrik chemischer und bacteriologischer Apparate.

Ältestes Etablissement für die Herstellung von Trockenschränken, Dampftrockenschränken, allen Metallgegenständen f. den Gebrauch in Laboratorien.

Electrisch geheizte Trockenschränke (D. R. G. M.).



Wer kann mir angeben

wie **Palladium-Spiegel**

dargestellt werden?

Für genaue Angabe des Verfahrens (das Niederschlagen der glänzenden Palladium-Schichte) werde mich mit einer **wertvollen Edelsteinsammlung** revanchiren.

Wilhelm Černovický,
Turnau, Böhmen.

Klassiker-Bibliothek

für 35 Mk. wird sofort kompl. geliefert gegen monatl. Theilzahlung von 3 Mk. an.

1. Schillers Werke	12	Bände
2. Goethes Werke	16	„
3. Lessings Werke	6	„
4. Körners Werke	2	„
5. Hauffs Werke	5	„
6. Lenaus Werke	2	„
7. Kleists Werke	2	„
8. Uhlands Werke	3	„
9. Shakespeares Werke	12	„
10. Heines Werke	12	„

zusammen 72 Bände in 24 prachtvollen Ganzleinenbänden **gebund.**, tadellos neu.

Carl Hermann Otto & Co.
Berlin-Schöneberg, Gesslerstr. 19.

Patentanwalts-Bureau
A. Kuhnt & R. Deissler
BERLIN. N.W. 6.
Gegr. 1878

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 M.

Chemiker, Univ. München, nahe dem Verbds.-Examen, sucht Ferienstellung als Volontär. Off. u. **M. K. 3673** an **Rudolf Mosse, München.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Theil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 4. 1902. Bd. II.
S. 237—316.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. Henle in Hattenheim. — Dr. Hönigsberger in Berlin. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. W. N. Iwanoff, Eine neue Form des Abich'schen Mörsers 237. — E. C. Spurge, Ein Apparat zur Trennung nicht mischbarer Flüssigkeiten etc. 237. — Chr. Winther, Leicht herstellbare Cuvette für Strahlenfilter 237. — Torald Sollmann, Extraktionsapparat für die Erschöpfung wässeriger Flüssigkeiten etc. 238. — H. Mehring, Walzenförmiger Fraktionskolben 238. — Wilhelm Kohrs, Spritzflasche zum quantitativen Arbeiten 238.

Allgemeine und physikalische Chemie. Hugh Marshall, Vorschlag betreffend den Gebrauch modifizierter Gleichheitszeichen etc. 238. — A. Stanley Mackenzie, Teilbarkeit der Atome 239. — Richard Lorenz, Über Gasketten 239. — H. F. Keller, Gase der Atmosphäre 240. — Lord Rayleigh, Über das Gasdruckgesetz etc. 240. — Alex. de Hemptinne, Einwirkung von radioaktiven Stoffen etc. 240. — W. Nernst u. A. Lessing, Wanderung galvanischer Polarisation etc. 240. — Jagadis Chunder Bose, Spannungstheorie der photographischen Wirkung 241. — Thos. C. Hebb, Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigungskonstante etc. 241. — Rud. Wegscheider, Verseifung von Carbon- und Sulfonsäureestern 242; Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit 242. — Meyer Wilderman, Über die chemische Dynamik etc. 242. — Ed. von Stackelberg, Die Methoden zur Bestimmung der Lösungswärme etc. 242. — Chas. R. Darling, Methode zur Aufbewahrung von fester Kohlensäure etc. 243.

Anorganische Chemie. P. Pfeiffer, Die Halogenosalze 243. — A. Ladenburg, Atomgewicht des Jods 246. — Edgar Wedekind, Verhalten von Chlor- u. Fluorwasserstoff etc. 247. — Alfred Stock und Walther Doht, Darstellung des Antimonwasserstoffs 247. — Theodore William Richards, Neubestimmung des Atomgewichtes von Calcium 249. — O. Boudouard, Legierungen des Kadmiums und Magnesiums 249. — E. Baud, Verbb. von Schwefelwasserstoff etc. 249. — De Forcrand, Polymerisation etc. des Zinkoxyds 249. — Theodore William Richards und Benjamin Shores Merigold, Neue Unters. über das Atomgewicht des Urans 250. — Franz Fischer, Verhalten von Bleianoden etc. 250. — Jean Billitzer, Elektrische Herstellung von kolloidalem Quecksilber etc. 250. — C. Paal, Über kolloidales Quecksilberoxyd 251; Über kolloidales Silberoxyd 252; Über kolloidales Silber 254. — W. Marckwald, Über das radioaktive Wismut 255. — C. Paal, Über kolloidales Gold 255.

Organische Chemie. Emil Fischer und Carl Harries, Über Vakuumdestillation 256. — Ch. Braillion, Explosion eines Petroläthers etc. 258. — A. Archetti, Zum Studium der Wirkungen des Lichtes 258. — W. Böttger und A. Kötz, Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Chloralhydrat und Alkali 258. — L. Francesconi und A. Milesi, Bildung von Acetoxim 259. — C. Mannich, Zur Kenntnis des Nonylmethylketons etc. 260. — N. Zelinsky, Verhalten von Diketonen etc. 260. — Alexander Smith und H. N. Mc Coy, Einwirkung von Phenylhydrazin etc. 261. — G. Ponzio u. V. Borelli, Umwandlung der Ketone 261. — Teodor Åkerberg, Geschwindigkeit der elektrolytischen Zersetzung von Oxalsäure etc. 262. — G. Chavanne, Brenzschleimsäure etc. 263. — E. Schulze u. E. Winterstein, Zur Kenntnis einiger aus Pflanzen dargestellten Aminosäuren 263. — E. Salkowski, Verhalten des Arabans etc. 264. — Einar Biilmann, Bildung des Cuproxanthogenats 264. — J. Troeger u. W. Meine, Salze der m-Benzoldithiosulfonsäure 264. — Th. Zincke, Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride 265. — Giovanni Ortoleva, Einwirkung von Jod etc. 269. — D. Vorländer u. M. Kohlmann, Halogenderivate des Dimethylhydroresorcins 270. — G. Teichner, Über Dibromxylochinhydron 271. — E. Schulze u. E. Winterstein, Trennung des Phenylalanins etc. 272. — August Klages, Zur Kenntnis der Styrole 272; Synthese ungesättigter Phenoläther 275. — Th. Zincke u. Fr. Leisse, Einwirkung von Brom auf p-Oxyzimmtsäure: Tetrabrom-p-oxyzimmtsäure, p-Vinyl- und p-Äthylphenolbromide 276. — N. Zelinsky u. J. Gutt, Ersatz von Zink etc. 278. — K. Stephan u. J. Helle, Ein neues Terpineol vom Schmelzpunkt 32° 279. — C. Martine, Isomerie bei den Benzylidenmenthonen etc. 280. — C. Liebermann, Über Beizenfarbstoffe der Bittermandelölgrün- und der Rosamingruppe 280. — A. Jorissen, Zur Unterscheidung von α- und β-Naphtol 281. — A. Werner, Zur Chemie des Phenanthrens 281. — W. Hohenemser, Zur Darstellung von Anthrachryson 283. — C. Schall, Berichtigung und Aufklärung 284. — Emil Fischer, Notizen 284. — Walther Borsche, Über Xanthenderivate aus p-Nitrophenol 284. — J. Habermann u. R. Ehrenfeld, Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Casein etc. 285. — C. Paal, Einwirkung ätzender Alkalien auf Eialbumin 285.

Physiologische Chemie. Emil Fischer u. Aladar Skita, Über das Fibroin etc. 286. — Em. Bourquelot und H. Hérissey, Über ein neues Glucosid, das Aucubin etc. 287. — Wyndham R. Dunstan und T. A. Henry, Cyanbildung bei Pflanzen 288. — Maurice Javillier, Nachweis und Gegenwart von Labferment in Pflanzen 288. — C. J. Lintner, Zur Isolierung der Malzenzyme etc. 288. — E. Léger, Aloë und Aloine 289. — Armand Gautier, Das Arsen existiert normalerweise in den Tieren etc. 290. — Gabriel Bertrand, Vorkommen von Arsen im Organismus 290. — R. Lépine u. Boulud, Über das diabetogene Leukomain 290. — W. Horodyński, S. Salaskin u. J. Zaleski, Verteilung des Ammoniaks im Blute etc. 290. — Emil Zdarek, Zur Kenntnis der Cerebrospinalflüssigkeit 291. — G. Patein, Kritische Studie eines neuen Vorganges, die physiologischen und pathologischen Eiweißstoffe zu charakterisieren 291. — Cadéac u. Maignon, Bildung von Glucose etc. 291. — Emm. Pozzi-Escot, Ein neues Enzym im Harn 291. — C. Ulpiani u. G. Lelli, Ein neues Proteïd aus dem Gehirn 292. — A. Desgrez u. Aly Zaky, Einwirkung des Lecithins etc. 292. — A. Calmette, Hämolytische Wirkung des Cobragifts 292.

Gärungschemie und Bakteriologie. Friedrich Eschbaum, Über krystallinische Ausscheidungen in Nährböden 293. — L. Hauman, Mikrobiologische und chemische Unters. der aëroben Flachsröste 293. — C. Dupont, Über die aëroben Gärungen des Düngers 294. — O. Emmerling, Aminosäuren etc. 294.

Medizinische Chemie. Manfred Bial, Die Diagnose der Pentosurie 295. — Hugo Schulz, Bemerkungen zur Kieselsäure 295. — J. Danysz, Zur Unters. der Eigenschaften und Natur der Mischungen von Toxinen mit ihren Antitoxinen 295. — E. Debuchy, Die Sterilisation von Katgut 296. — Francesco Nicola, Über das Glykocyamin etc. 296.

Analytische Chemie. A. Gascard, Bestimmung des Schmelzpunktes etc. 297. — R. Marc, Ein bequemer Apparat zur Bestimmung des Chlors durch Titration 297. — Démichel, Über das Natrometer 298. — Franz Hanaman, Apparat für elektroanalytische Zwecke 298. — O. Emmerling, Über Ammoniakbestimmung in Wässern 298. — Maurice Pontio, Zur Unters. einer Legierung von Antimon, Zinn und Kupfer, welche Eisen und Blei enthält 298. — Andrea Archetti, Zur Bestimmung des Cyanwasserstoffs 298. — Riechelmann u. Leuscher, Schneller Nachweis von Borsäure in Leberwürsten etc. 298. — H. Siemssen, Ammonium dithiocarbonicum als Reagens auf Metalle 299. — Henrik Enell, Unters. von Hydrargyrum jodatum flavum auf freies Quecksilber 299. — Oskar Geisel, Vorschlag zu einer neuen technischen Zinnbestimmungsmethode, besonders in Pinkbädern 299. — Le Goff, Über gewisse Farbenreaktionen etc. 299. — Ed. Crouzel, Eine Anwendung der Farbenreaktion des im Harn ausgeschiedenen Santonins 300. — A. Desmoulière, Nachweis von Gelatine etc. in Konfitüren 300. — Adrian und Trillat, Die Zusammensetzung und Bestimmung des Natriummethylarseniats 300. — G. Patein, Bestimmung der Laktose in der Milch 300. — Otto Hehner und Charles W. Hehner, Über Fluoride als Konservierungsmittel für

Butter etc. 301. — H. Droop Richmond u. J. B. P. Harrison, Schnelle Bestimmung von Borsäure in Butter 302. — Moritz Kitt, Zur Bestimmung der Jodzahl 302. — B. Kohlmann, Beurteilung des Zusatzes mehlhaltiger Stoffe zur Wurst 302. — Riechelmann und Leuscher, Nachweis von Sandelholz in Kakao 303; Nachweis von Teerfarbstoffen in Eierteigwaren 303. — R. Peters, Ermittelung des Hafermehlgehaltes im Haferkakao 303. — P. Soltsien, Approximative Bestimmung eines Kartoffelmehlzusatzes zur Hefe 303. — Gabriel Mátrai, Über die Jolles'sche quantitative Harnsäurebestimmung 304. — L. Niemilowicz, Fraktionierte Oxydation mit Hilfe von Indikatoren etc. 304. — André, Über die Fehlerquellen, welche einige Medikamente und Nahrungsmittel bei der Bestimmung der Harnpurinverbb. herbeiführen 305. — Riechelmann und Leuscher, Nachweis von Teerfarbstoffen etc. 305. — G. Patein u. Brouant, Zur Unters. von Darmsteinen etc. 305. — Henri Alliot und Emm. Pozzi-Escot, Zur Bestimmung der Diastasen etc. 305. — E. Szterkhers, Technische Analyse von Mennige etc. 305. — A. Wencelius, Analyse der Hochofen- und Generatorgase 306.

Technische Chemie. J. Isaachsen, Das Verhalten der Schornsteingase nach dem Verlassen des Schornsteins 306. — H. Mennicke, Elektrochemische Entzinnung der Weißblechabfälle 307. — G. Lunge, Zur Theorie des Bleikammerprozesses 307. — E. Haagn, Der Bleikammerprozeß im Lichte der physikalisch-chemischen Theorien 307. — J. S. S. Brame und Vivian B. Lewes, Die Erzeugung gemischter Carbide von Mangan und Calcium 308. — G. Gin, Bildung von Calciumcarbid 308. — E. Manzella, Einfluß der chemischen und granulometrischen Zusammensetzung des Sandes etc. 308. — E. Junkers, Neuer Abfülltrichter „Reform" 308. — Heinrich Paweck, Über die technische Verzinkung von Eisen 309. — A. Kickton, Über Eierkognak 309. — X. Rocques, Zusammensetzung eines durch Mycoderma vini veränderten Weines 309. — Alfred H. Allen, Zur Chemie des Ciders 310. — A. J. J. Vandevelde, Über die unter dem Einfluß gewisser Gase entstehenden Bilder 310. — Albert Londe, Magnesiumblitzlicht 310. — F. Russig, Zur Selbstentzündung einer Flasche komprimierten Sauerstoffs etc. 311. — Claussen, Explosion an einem Sauerstoffkompressor 311.

Bibliographie 311. — **Patente** 313.

Namenregister.

Adrian 300.
Åkerberg, T. 262.
Allen, A. H. 310.
Alliot, H. 305.
André 305.
Archetti, A. 258. 298.
Baud, E. 249.
Bertrand, G. 290.
Bial, M. 295.
Büllmann, E. 264.
Billitzer, J. 250.
Böttger, W. 258.
Borelli, V. 261.
Borsche, W. 284.
Bose, J. C. 241.
Boudouard, O. 249.
Boulud 290.
Bourquelot, E. 287.
Braillion, C. 258.
Brame, J. S. S. 308.
Brouant 305.
Cadéac 291.
Calmette, A. 292.
Chavanne, G. 263.
Claussen 311.
Crouzel, E. 300.
Danysz, J. 295.
Darling, C. R. 243.
Debuchy, E. 296.
Démichel 298.
Desgrez, A. 292.
Desmoulière, A. 300.
Doht, W. 247.
Dunstan, W. R. 288.
Dupont, C. 294.
Ehrenfeld, R. 285.
Emmerling, O. 294. 298.
Enell, H. 299.
Eschbaum, F. 293.
Fanto, E. 273.
Fischer, E. 256. 284. 286.
Fischer, F. 250.
Forcrand, De 249.
Francesconi, L. 259.
Frey, T. 281.
Gascard, A. 297.
Gautier, A. 290.
Geisel, O. 299.
Georgobiani, A. 260.
Gin, G. 308.
Goff, Le 299.
Grob, A. 281.
Gutt, J. 278.
Haagn, E. 307.
Habermann, J. 285.
Hanaman, F. 298.
Harrison, J. B. P. 302.
Harries, C. 256.
Hauman, L. 293.
Hebb, T. C. 241.
Hehner, C. W. 301.
Hehner, O. 301.
Heil, H. 281.
Helle, J. 279.
Hemptinne, A. de 240.
Henry, T. A. 288.
Hérissey, H. 287.
Hohenemser, W. 283.
Horodyński, W. 290.
Isaachsen, J. 306.
Iwanoff, W. N. 237.
Javillier, M. 288.
Jorissen, A. 281.
Junkers, E. 308.
Keller, H. F. 240.
Kickton, A. 309.
Kitt, M. 302.
Klages, A. 272. 275.
Kötz, A. 258.
Kohlmann, B. 302.
Kohlmann, M. 270.
Kohrs, W. 238.
Kunz, J. 281.
Kunz, M. 281.
Ladenburg, A. 246.
Léger, E. 289.
Leisse, F. 276.
Lelli, G. 292.
Lépine, R. 290.
Lessing, A. 240.
Leuscher 298. 303. 305.
Lewes, V. B. 308.
Liebermann, C. 280.
Lintner, C. J. 288.
Löwenstein, B. 281.
Londe, A. 310.
Lorenz, R. 239.
Lunge, G. 307.
Mackenzie, A. S. 239.
Maignon 291.
Mannich, C. 260.
Manzella, E. 308.
Marc, R. 297.
Marckwald, W. 255.
Marshall, H. 238.
Martine, C. 280.
Mátrai, G. 304.
Mc Coy, H. N. 261.
Mehring, H. 238.
Meine, W. 264.
Mennicke, H. 307.
Merigold, B. S. 250.
Milesi, A. 259.
Nernst, W. 240.
Ney, A. 281.
Nicola, F. 296.
Niemilowicz, L. 304.
Ortoleva, G. 269.
Paal, C. 251. 252. 254. 255. 285.
Patein, G. 291. 300. 305.
Paweck, H. 309.
Peters, R. 303.
Pfeiffer, P. 243.
Pierstorff, H. 273.
Pontio, M. 298.
Ponzio, G. 261.
Pozzi-Escot, E. 291. 305.
Rayleigh, L. 240.
Reinbach, H. 265.
Rekner, K. 281.

Richards, T. W. 249. 250.
Richmond, H. D. 302.
Riechelmann 298. 303. 305.
Rocques, X. 309.
Russig, F. 311.
Salaskin, S. 290.
Salkowski, E. 264.
Schall, C. 284.
Scherrer, A. 281.
Schulz, H. 295.
Schulze, E. 263. 272.
Schwabacher, H. 281.
Siebert, O. 265.
Siemssen, H. 299.
Skita, A. 286.
Smith, A. 261.
Sollmann, T. 238.
Soltsien, P. 303.
Spurge, E. C. 237.
Stackelberg, E. v. 242.
Stephan, K. 279.
Stock, A. 247.
Szterkhers, E. 305.
Teichner, G. 271.
Trillat 300.
Troeger, J. 264.
Ulpiani, C. 292.
Vandevelde, A. J. J. 310.
Vorländer, D. 270.
Wack, A. 281.
Wedekind, E. 247.
Wegscheider, R. 242.
Wencelius, A. 306.
Werner, A. 281.
Wilderman, M. 242.
Winterstein, E. 263. 272.
Winther, C. 237.
Zaky, A. 292.
Zaleski, J. 290.
Zdarek, E. 291.
Zelinsky, N. 260. 278.
Zincke, T. 265. 276.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 14. Juli 1902.

12l. K. 21691. **Natriumbikarbonat**, Verfahren zur Reinigung des mittels der bei Gärprozessen entwickelten Kohlensäure gefällten —. Dr. Reinhold Kusserow, Berlin. 31/7. 1901.

12l. O. 3686. **Natriumsulfat**, Verfahren zur Darstellung von — und konzentriertem Chlorwasserstoffgas. K. Oehler, Offenbach a. M. 19/4. 1901.

12p. H. 26981. **Caseïn**, Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des — mit Monocalciumphosphat. James Robinson Hatmaker, London. 11/11. 1901.

12q. C. 10145. **Ellagsäure**, Verfahren zur Gewinnung von —. Chemische Fabrik Dr. Adolf Heinemann, Eberswalde. 10/9. 1901.

12q. C. 10796. **Ellagsäure**, Verfahren zur Gewinnung von —; Zus. z. Anm. C. 10145. Chemische Fabrik Dr. Adolf Heinemann, Eberswalde. 12/11. 1901.

40a. G. 15323. **Metallsulfide**, Verfahren zur Überführung von — in Sulfate durch Behandeln mit Ozon oder ozonisierter Luft. Antonin Germot, Asnières, Seine und Henri Edmond Louis Fièvet, Paris. 6/2. 1901.

40a. T. 6956. **Bleiraffination**, Verfahren der — mit Wasserdampf. Stephen Tredinnick und Adolph Wetzstein, Butte, Montana, V. St. A. 26/5. 1900.

17. Juli 1902.

12i. O. 3793. **Ammoniak**, Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure aus — durch Kondaktoxydation. Dr. W. Ostwald, Leipzig. 19/11. 1901.

12o. F. 15229. **o-Toluolsulfosäure**, Verfahren zur Darstellung von — aus dem nach dem Abscheiden der p-Toluolsulfosäure aus der Sulfurierungsmasse mittels Wassers erhaltenen Gemisch. Fabriques de Produits Chemiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. Els. 16/7. 1901.

Klasse:

12o. P. 13500. **Anhydride**, Verfahren zur Darstellung gemischter — aus Salpetersäure und Essigsäure oder deren höheren Homologen. Amé Pictet, Genf. 27/3. 1902.

12o. S. 15452. **Basen**, Verfahren zur Umwandlung acetylierter aromatischer Amine in —, deren Zusammensetzung sich von derjenigen der Ausgangsmaterialien um die Elemente des Wassers unterscheidet. Dr. Ernst Silberstein, Berlin. 19/4. 1901.

12o. W. 17154. **Acetylchlorid**, Verfahren zur Überführung der beim Mischen von Calcium- oder Bariumacetat und Sulfurylchlorid entstehenden Reaktionsmasse in — und Calcium- bzw. Bariumsulfat. Dr. Alfred Wohl, Charlottenburg. 17/1. 1901.

12q. B. 29226. **Polychlorderivate**, Verfahren zur Darstellung stickstofffreier — aus Amidoanthrachinonen. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8/5. 1901.

22b. F. 15424. **Alphylidoanthrachinonsulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 86539. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 18/9. 1901.

22f. B. 30862. **Farblacke**. Verfahren zur Darstellung gelbroter —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 21/1. 1902.

49f. D. 11505. **Plattierung**, Verfahren zum Zusammenschweissen von Unedelmetallen zum Zwecke der —. Deutsche Wachwitzmetall-Akt.-Ges., Nürnberg. 27/4. 1901.

53e. C. 10023. **Milch**, Verfahren zur Herstellung sterilisierter und pasteurisierter —. Chemische Fabrik Rhenania, Aachen. 13/7. 1901.

53i. C. 9603. **Eiweissstoffe**, Verfahren zur Gewinnung der im Fleisch enthaltenen —. Umberito Cianta und Frederick William Forbes Ross, London. 2/2. 1901.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch der wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand 3 ℳ 60 ₰.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band II. Nr. 4. 23. Juli.

Apparate.

W. N. Iwanoff, *Eine neue Form des Abich'schen Mörsers.* Der Stempel des gewöhnlichen ABICH'schen Mörsers setzt sich oft fest und verursacht dadurch Zeit- und Arbeitsverlust. Vf. hat die den Stempel umgebende Hülse aus zwei Teilen verfertigen lassen, welche durch eine Schraubenmutter zusammengehalten werden, und ist mit dem Erfolg äufserst zufrieden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 397 und Detailzeichnung. 26/5. St. Petersburg. Zentrallab. der TENTELEW'schen Fabrik.)
DAUGE.

E. C. Spurge, *Ein Apparat zur Trennung nicht mischbarer Flüssigkeiten durch Zentrifugieren.* Vf. schlägt vor, die Trennung nicht mischbarer Fll., die leicht, wie dies z. B. beim Ausschütteln von Alkaloiden etc. der Fall ist, miteinander emulgieren, mit Hilfe einer Zentrifuge zu bewirken. Auch die Bestimmung von Citral, Eugenol etc. in HIRSCHSOHN'schen Flaschen wird erleichtert und beschleunigt, wenn man nach erfolgter Absorption die Flasche auffüllt und etwa 2 Minuten lang zentrifugiert. Im Anschlufs hieran beschreibt Vf. die Selbstherstellung einer einfachen Zentrifuge für den genannten Zweck. (Pharm. Journ. [4] **14**. 451—52. 31/5. London.) DÜSTERBEHN.

Chr. Winther, *Über eine leicht herstellbare Cuvette für Strahlenfilter.* Die im Handel befindlichen, aus zusammengekitteten Glasplatten bestehenden Cuvetten werden durch saure Fll., auch schon durch die viel gebrauchte $CuCl_2$-Lsg., bald undicht. Die LANDOLT'schen Filter, welche aus Ringen mit aufgekitteten Glasplatten bestehen, sind zwar wesentlich besser, werden aber nur in zwei Modellen von bestimmter Gröfse hergestellt, was ihre Brauchbarkeit sehr einschränkt, wenn man nicht genau mit den von LANDOLT angegebenen Filterkombinationen arbeitet; der Preis der leicht zerbrechlichen Gefäfse ist überdies ein hoher, was um so mehr ins Gewicht fällt, als man mit ihnen im verdunkelten Raum zu arbeiten hat. — Eine billige, dauerhafte und unzerbrechliche Cuvette stellt der Vf. wie folgt her: Parallelepipedische Klötze aus Mahagonyholz ($6 \times 6 \times 2$, bezw. $6 \times 6 \times 1{,}5$ cm) werden in der Querrichtung (Durchmesser des Loches 3 ccm) durchbohrt; von dieser Durchbohrung führt eine zweite (Durchmesser 1 cm) zu einer Längsseite des Klotzes. Die Innenseiten der beiden Löcher werden sorgfältig mit geschm. Pech ausgekleidet, dann werden auf die Seitenflächen, ebenfalls mit Hilfe von Pech, erwärmte Glasplatten aufgekittet, schliefslich wird das Loch in der Längsseite, nach dem Eingiefsen der erforderlichen Lsgg., mit Hilfe eines paraffinierten Stopfens verschlossen. — War der beim Aufkleben der Glasplatten ausgeübte Druck nicht gleichmäfsig genug, so zerbrechen die Platten leicht von selbst; durch eintägiges Einlegen der Cuvette in Bzn. oder Bzl. lassen sich die Scherben jedoch leicht ablösen. — Der neue App. ist im wesentlichen zur Aufnahme wss. Lsg. bestimmt; er verträgt jedoch, falls die Holzwände wirklich überall gut mit Pech überzogen sind, auch konzz. $CuCl_2$- und Anilinfarbstoff-Lsgg., falls als Solvens für letztere nicht Bzl., starker A. etc. gewählt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1976—77. 7/6. [15/5.] Kopenhagen.) STELZNER.

Torald Sollmann, *Extraktionsapparat für die Erschöpfung wässeriger Flüssigkeiten durch nicht mischbare, flüchtige Lösungsmittel.* Vf. beschreibt 2 Perforatoren für die Extraktion geringer Flüssigkeitsmengen (25 ccm), von denen der eine für Lösungsmittel, die leichter, der andere für solche, die schwerer als W. sind, bestimmt ist. Die Apparate, welche von E MACHLETT & Sons, 143 East Twenty-third Street, New-York, hergestellt werden, sind im Original durch 2 Figuren erläutert. Die Konstruktion der Apparate ist nicht neu. (Amer. Journ. Pharm. **74**. 279—81. Juni. Cleveland. O. Pharmakol. Lab. d. Western Reserve Univ.) DÜSTERBEHN.

H. Mehring, *Walzenförmiger Fraktionskolben.* Vf. hat die Herst. walzenförmiger Fraktionskolben veranlaſst, welche bei 7 cm Durchmesser und 15 cm Höhe der Walze $^1/_2$ l Fl. fassen und Vorteile bei der Vakuumdest. bieten. Die Kolben sind von MAX KÄHLER u. MARTINI-Berlin zu beziehen. (Chem.-Ztg. **26**. 556. 18/6.) WOY.

Wilhelm Kohrs, *Spritzflasche zum quantitativen Arbeiten.* In Fig. 4 ist das Einlaſsrohr *A* mit einem Bunsenventil versehen, das Ausblaserohr *B* trägt den App. Fig. 6. Das Ventil *C* ermöglicht ein Unterbrechen des Strahles. In Fig. 6 ist *A*

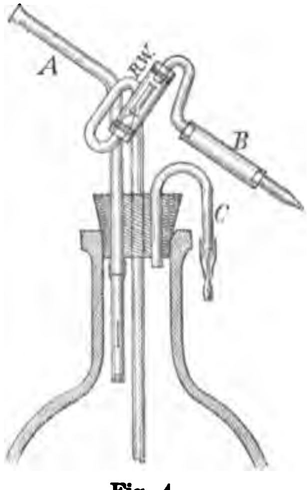


Fig. 4.

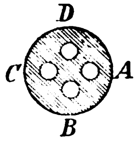


Fig. 5.

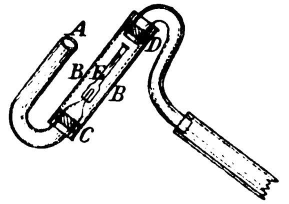


Fig. 6.

der rechte Winkel, der in Fig. 4 durch *RW* bezeichnet ist, *E* ein Bunsenventil, *B* eine Glasröhre, *C* und *D* Stückchen Gummischlauch. Das Bunsenventil verhindert ein Zurücksteigen des Wassers. Durch Drehen der Röhre bei *C* kann man den Strahl nach oben oder unten richten. Soll die Flasche auch zum Ausgieſsen dienen, so wird ein viertes Rohr erforderlich, welches für gewöhnlich mit einem Schlauchstück geschlossen wird. In Fig. 5 ist *A* Spritzrohr, *B* Ventil, *C* Einblaserohr mit Bunsenventil, *D* Ausguſsrohr. (Chem.-Ztg. **26**. 556. 18/6.) WOY.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Hugh Marshall, *Vorschlag betreffend den Gebrauch modifizierter Gleichheitszeichen in der chemischen Zeichensprache.* In der organischen Chemie wendet man vielfach die Pfeile ⟶ nur an, um anzudeuten, daſs eine Verb. in eine andere über-

geführt werden kann, ohne dafs dabei den Nebenprodd. Bedeutung geschenkt wird. Die entgegengesetzt gerichteten Pfeile $\rightleftarrows$, die zugleich ein Gleichheitszeichen ersetzen sollen, will der Vf. bei umkehrbaren Rkk. durch das Zeichen $\rightleftharpoons$ ersetzen. Sind die Rkk. irreversibel, so wählt Vf. das Zeichen $\Longrightarrow$, z. B.:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$
$$KClO_4 \Longrightarrow KCl + 2O_2.$$

Findet die Umkehrbarkeit nur bei einer bestimmten Temperatur statt, so kann den Zeichen eine andere Form gegeben werden, wobei zugleich die Übergangstemperatur angegeben wird:

$$Na_2Mg(SO_4)_2\cdot 4H_2O + 13H_2O \overset{21^\circ}{\Longleftarrow\;\Longrightarrow} Na_2SO_4\cdot 10H_2O + MgSO_4\cdot 7H_2O.$$

Das Gleichheitszeichen soll nur die stöchiometrischen oder kalorimetrischen Beziehungen angeben, ohne Rücksicht auf die Möglichkeit der Rk., z. B.:

$$KCl + 3H_2O = KClO_3 + 3H_2.$$

(Z. physik. Ch. **41**. 103—6. 13/6.) BODLÄNDER.

A. Stanley Mackenzie, *Teilbarkeit der Atome*. Die Atomhypothese, die nach dem Vf. ein gutes mechanisches Bild der Wirklichkeit giebt, läfst die Frage nach dem genetischen Zusammenhang der Elemente offen. Die Annäherung verschiedener Atomgewichte an ganzzahlige Werte hat zur bekannten Hypothese von PROUT und zu einigen fruchtlosen Bemühungen geführt, bei hohen Temperaturen einen Zerfall der Atome zu beobachten. Verheifsungsvoller ist eine andere wissenschaftliche Entwickelungsreihe: die Erforschung der Kathoden-, Kanal-, Röntgen-, Lenard- und Becquerelstrahlen. Der Vf. legt dar, wie der Streit zwischen der Vorstellung, dafs diese Strahlungserscheinungen wie andere auf Ätherwellen zurückzuführen sind (Äthertheorie) und der anderen, dafs es sich hier um einen eigentümlichen Zustand der Materie (strahlende Materie, Elektronen) handelt (Korpuskulartheorie), sich mehr u. mehr zu gunsten der letzteren Hypothese neigt. Nach Beobachtungen LENARD's, vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie ausgelegt, müssen die negativ geladenen Teilchen kleiner sein als gewöhnliche Molekeln und Atome. Aus dem ZEEMANN-Phänomen wurde das Verhältnis m/e (m = M. des negativen Elektrons, e = seine Ladung) gefunden zu 10^{-7} *cgs*; nahezu denselben Wert (unabhängig von der Beschaffenheit der Körpers) erhielt J. J. THOMSON auf verschiedenem Wege, wie auch BECQUEREL im Fall der Radiumstrahlung. Für ionisierten Wasserstoff in wss. Elektrolyten beträgt $m/e = 10^{-4}$. Der Wert e wurde aus der Dampfkondensation in ionisierten Gasen von THOMSON gefunden zu $6{,}5\cdot 10^{-10}$ *cgs*, in gleicher Gröfsenordnung liegt der Wert e für Wasserstoffion in wss. Lsg. Daraus folgt, dafs die Masse eines negativen Elektrons (m) ungefähr $^1/_{1000}$ von der Masse eines H-Atoms beträgt, u. dafs dieses m für alle Stoffe gleich grofs ist (gegen $3\cdot 10^{-26}$ *gr*). — Die Träger positiver Elektrizität, mit derselben Ladung behaftet, haben doch nicht dieselbe M. wie die negativen Elektronen, sondern eine bedeutend gröfsere und von Stoff zu Stoff wechselnde, in der Gröfsenordnung einer gewöhnlichen Molekel. — In den negativen Elektronen, über deren Natur freilich vorläufig nur willkürliche Annahmen möglich sind, haben wir den Urstoff zu sehen, aus dessen Teilchen die Elemente irgendwie zusammengesetzt sind. (Journ. Franklin Inst. **153**. 451—68. Juni 1902. [27/11. 1901.*] Phys. Lab. Bryn Mawr College.) BÖTTGER.

Richard Lorenz, *Über Gasketten*. I. Die Sauerstoff-Wasserstoffkette. Mit Bezug auf die Bemerkungen BOSE's (Z. anorg. Ch. **30**. 406; C. **1902**. I. 1186)

erörtert Vf. die Gründe, warum CZEPINSKI die Meinung BOSE's nicht ganz nach Wunsch verstanden hat.

II. **Gaselektrodenpotentiale.** In der Arbeit von HOEPNER: „Über die elektromotorische Wirksamkeit des Kohlenoxydgases" (Z. anorg. Ch. **20**. 419; C. **99**. II. 3) hat Vf. entsprechend der Theorie von NERNST vier Arten von Gaselektrodenpotentialen in Betracht gezogen, welche an dieser Stelle im Zusammenhang dargelegt werden, da die in diesen Richtungen begonnenen Unterss. fortgesetzt werden. Es sind die folgenden Fälle: a. Ein elektromotorisch wirksames Gas geht an einer Elektrode in seine Ionen über. b. Ein elektromotorisch wirksames Gas befindet sich in einem Gemisch mit einem elektromotorisch unwirksamen Gase. Solche Potentiale können als **physikalische Verdünnungspotentiale** bezeichnet werden. c. Das elektromotorisch wirksame Gas ist durch einen zweiten Stoff verdünnt, der zwar elektromotorisch unwirksam, aber chemisch nicht indifferent ist. Solche Potentiale können **chemische Verdünnungspotentiale** genannt werden. d. Mehrere elektromotorisch wirksame Stoffe sind gleichzeitig an einer Gaselektrode vorhanden. Die dann sich einstellenden Potentiale können als **Mischpotentiale** bezeichnet werden. (Z. anorg. Ch. **31**. 275—78. 10/6. [März.] Elektrochem. Lab. d. eidg. Polytechnikums.)

ALEXANDER.

H. F. Keller, *Gase der Atmosphäre.* Unter steter Bezugnahme auf die Entwickelung der chemischen Wissenschaft überhaupt schildert Vf. in seinem Vortrage die allmähliche Entstehung unserer heutigen Kenntnisse über die Zus. der Luft. Er führt aus, wie die Luft, von Aristoteles als ein Element betrachtet, von HALES als ein Chaos der verschiedensten Teilchen bezeichnet, durch die klassischen Unterss. des 18. Jahrhunderts immer klarer als ein (annähernd konstantes) Gemisch zweier Hauptbestandteile erkannt wurde. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Franklin Inst. **153**. 419—30. Juni. [8/2.*].)

BÖTTGER.

Lord Rayleigh, *Über das Gasdruckgesetz zwischen 75 und 150 mm Quecksilber.* Nachdem in einer früheren Mitteilung (Z. physik. Ch. **37**. 712; C. **1901**. II. 450) gezeigt worden war, dafs für Drucke unterhalb 1 mm Quecksilber das BOYLE'sche Gesetz streng gelte, wurde mit Hilfe besonderer Manometer nach äufserst genauen Methoden geprüft, ob auch zwischen 75 und 150 mm Quecksilber einer Halbierung des Volums eine Verdoppelung des Druckes entspricht. Es ergab sich, dafs bei Stickoxydul die Kompressibilität um 0,066 % gröfser ist, als dem BOYLE'schen Gesetz entspricht. Bei Sauerstoff ist sie um 0,024 %, bei Argon um 0,021 % gröfser, bei Luft u. Wasserstoff um 0,003 % kleiner als dem BOYLE'schen Gesetz entspricht. Die letzteren Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. (Z. physik. Ch. **41**. 71—86. 13/6.)

BODLÄNDER.

Alex. de Hemptinne, *Über die Einwirkung von radioaktiven Stoffen auf das Leuchten von Gasen.* In früheren Mitteilungen (Z. physik. Ch. **26**. 165; C. **98**. II. 245) hat der Vf. gezeigt, dafs der gröfste Druck, bei dem ein Gas unter dem Einflufs von elektrischen Schwingungen noch leuchtet, erhöht wird, wenn man das Gas der Wirkung der X-Strahlen unterwirft. Gleiche Wirkung wie diese, haben die Strahlen eines Radiumpräparates. Eine Röhre, die auf Schwingungen noch nicht anspricht, leuchtet, wenn man ein Radiumpräparat nähert. Es scheint, dafs auch die Farbe des leuchtenden Gases eine andere ist, wenn die Erscheinung durch das Radiumpräparat, als wenn sie durch weitere Verdünnung zustandekommt. (Z. physik. Ch. **41**. 101—2. 13/6.)

BODLÄNDER.

W. Nernst und **A. Lessing**, *Über die Wanderung galvanischer Polarisation durch Platin- und Palladiumplatten.* Die zur Beantwortung gestellte Frage war die, ob die auf der NERNST'schen Ansicht über die elektromotorische Bethätigung von

Oxydations-, resp. Reduktionsmitteln durch Erzeugung von Gas- (Sauerstoff-, resp. Wasserstoff-)beladung basierende Vermutung, dafs sich ein Reduktionsmittel durch eine dünne Platinwand bethätigen könne, begründet ist. Die Vff. haben die experimentelle Entscheidung dieser Frage durch die Beobachtung der elektromotorischen Wirksamkeit des gegebenenfalls diffundierten Wasserstoffs herbeigeführt. Die ersten Verss. erstreckten sich auf eine Wiederholung der von ROOT angestellten über die *Diffusion von Wasserstoff durch Platin.* Nach einer von ZERMELO angestellten Betrachtung sollte, wenn es sich um eine Diffusionserscheinung handelt, die Zeit bis an der anderen Seite der Platte die Konzentration (Potential) des Wasserstoffs einen bestimmten Wert hat, dem Quadrat der Dicke proportional sein. Die Vff. verwendeten aufser der von HELMHOLTZ-ROOT benutzen Anordnung (Platte) eine etwas andere, nämlich kleine Reagensgläschen aus Platin, die luftdicht eingekittet und — soweit sie mit Fl. (verd. H_2SO_4) in Berührung kamen, platiniert waren. Zunächst wurde das Potential der Innenwand gegen Lsg. gemessen, dann aufsen polarisiert u. darauf wieder innen gemessen. Die Veränderung des Potentials der Aufsenwand wurde ebenfalls ermittelt. Das Ergebnis der Verss. ist, dafs es sich beim Wasser- und Sauerstoff offenbar nicht um wirkliche Diffusionserscheinungen handelt, sondern dafs der Durchtritt der Stromlinien durch Poren erfolgt, die in dünner Platinfolie vorhanden sind. Der direkte Nachweis der Poren konnte allerdings nicht geführt werden. Dagegen folgt der Durchtritt von Wasserstoff durch Palladium dem obigen Gesetz. Sauerstoff diffundiert nicht, die Wirkung von anodisch entwickeltem Sauerstoff oder von einem Oxydationsmittel beruht auf der Vernichtung des Wasserstoffpotentials auf der anderen Seite der Platte. Schliefslich ist noch der Befund von besonderm Interesse, dafs der Weg der Erzeugung von Wasserstoff für die Erscheinung der Diffusion gleichgültig ist. Die Beladung der anderen Seite mit Wasserstoff tritt auch ein, wenn an die eine Seite ein Reduktionsmittel [z. B. $K_4Co(CN)_6$] gebracht oder gasförmiger Wasserstoff geleitet wird. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1902.** 146—59. [22/2.*] Göttingen. Inst. für physikalische Chemie.) BÖTTGER.

Jagadis Chunder Bose, *Spannungstheorie der photographischen Wirkung.* Im Anschlufs an zwei vorausgehende Arbeiten, welche die analoge Wirkung der elektrischen Strahlung, der Lichtstrahlung und der mechanischen (elastischen) Spannung zum Gegenstande haben, entwickelt Vf. den Gedanken, dafs die photographische Wirkung nicht eine rein chemische Erscheinung darstellt, sondern zugleich auf physikalische Vorgänge („molekulare Spannungen") zurückzuführen ist. Zur exakten Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Lichtwirkung verwendete Vf. die Messung von Leitfähigkeiten und elektromotorischen Kräften. — Die Einwirkung von Licht auf empfindliche Stoffe ist entweder eine vorübergehende oder eine dauernde; im ersteren Falle, wo die „Elastizitätsgrenze" nicht überschritten ist, erfolgt mehr oder weniger rasch eine Regeneration des anfänglichen Zustandes; Sensibilitatoren hemmen die Regeneration. Des weiteren behandelt Vf. vom Standpunkt der Spannungstheorie die photochemische Induktion, das Auftreten periodischer Bildumkehrung und die Erscheinung, dafs intermittierende Belichtung bei gleicher Lichtmenge eine geringere Wirkung ausübt, als dauernde. (Proc. Royal Soc. London **70.** 185—93. [20/6.*].) BÖTTGER.

Thos. C. Hebb, *Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigungskonstante für Elektrolyte.* Im Anschlufs an Arbeiten von MAC GREGOR (Trans. Roy. Soc. Can. [2] **6.** 3; Proc. u. Trans. N. S. Inst. Sci. **10.** 211; C. **1900.** II. 1227) hat Vf. die Konstanten der Gefrierpunktserniedrigung für eine Anzahl Elektrolyte (KCl, NaCl, HCl, NH_4Cl, KNO_3, HNO_3, KOH, $BaCl_2$, K_2SO_4, Na_2SO_4, H_2SO_4, $MgSO_4$, H_3PO_4) in mäfsig verd. Lsg., bei bekanntem Dissociationsgrad, aus dem Versuchsmaterial verschiedener Forscher berechnet. Als Grundlage diente dabei die Gleichung:

$$\delta = k(1-\alpha) + l\alpha,$$

wo δ die äquivalente Gefrierpunkterniedrigung, α den Dissociationsgrad bei 0°, k die Erniedrigungskonstante für den undissociierten Teil, l diejenige für den dissociierten Teil bedeutet; k und l stehen in einfachen Beziehungen zu den Konstanten der Erniedrigung durch ein Grammmolekül des undissociierten Elektrolyten (m) und der durch ein Grammion des dissociierten (i) (im Falle des NaCl ist $k = m$, $l = 2i$), sie wurden auf graphischem Wege (mit α u. δ als Koordinaten) unter sorgfältiger Einschränkung der Fehlerquellen ermittelt. Verss. mit sehr starker Verdünnung wurden ihrer Ungenauigkeit wegen aufser acht gelassen. — Infolge der Unmöglichkeit, m ebenso genau wie i zu bestimmen, schwanken die Werte für m zwischen weiteren Grenzen als die entsprechenden Zahlen für i. Als Mittelwerte ergaben sich $m = 1{,}932$, $i = 1{,}851$, während MAC GREGOR mit abweichender Methode gefunden hat $m = 1{,}895$, $i = 1{,}850$. Bei Berücksichtigung der verschiedenen Genauigkeit von k und l, und unter der Voraussetzung, dafs $m = i$ sein mufs, wird mithin als wahrscheinlichster Wert für die Konstante der Gefrierpunktserniedrigung die Zahl 1,85 erhalten, in guter Übereinstimmung mit dem von VAN'T HOFF theoretisch abgeleiteten Werte. (Trans. of the Nova Scotian Institute of Science **10.** 409—21. [10/2.] Halifax. Dalhouse College. Separat.) BÖTTGER.

Rud. Wegscheider, *Über die Verseifung von Carbon- und Sulfonsäureestern.* Die Verseifung von Carbonsäureestern wird sowohl durch Basen wie durch Säuren beschleunigt und ist in nahezu neutraler Lsg. am schwächsten. Die Verseifung von Sulfonsäureestern wird durch Wasserstoffionen nicht beschleunigt. Eine Wirkung des Säurezusatzes tritt nur dann hervor, wenn, was bei der Einw. von Salzsäure auf den p-Brombenzolsulfonsäureester geschieht, das Anion der Säure mit dem abgespaltenen Alkyl eine Verb. bildet oder eine andere Nebenrk. bewirkt. Durch Umformen der Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit kann man zu der Deutung gelangen, dafs hauptsächlich die Verseifung eine Rk. der Wassermoleküle ist, die durch die Hydroxylgruppen beschleunigt wird. Auch andere Deutungen sind möglich. Die Formeln für die Geschwindigkeit der Verseifung wurde an der von KASTLE, MURRILL und FRAZER (Amer. Chem. J. **19.** 896; C. **98.** I. 329) untersuchten Verseifung des p-Brombenzolsulfonsäureäthylesters geprüft. (Z. physik. Ch. **41.** 52—61. 13/6. Wien. I. chem. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

Rud. Wegscheider, *Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.* In Erwiderung der Ausführungen von EULER (Z. physik. Ch. **40.** 498; C. **1902.** I. 1147) zeigt der Vf. nochmals, dafs in EULER's Beweisführung implizite die Annahme enthalten sei, dafs die Gleichgewichte zwischen den Molekülen und ihren Ionen sich momentan einstellen. Ist das aber der Fall, und ist die Esterverseifung, wie EULER will, eine Ionenreaktion, so müfste auch sie momentan erfolgen, was nicht der Fall ist. Das die Esterverseifung eine Ionenreaktion ist, läfst sich nicht mit der Thatsache in Einklang bringen, dafs die Verseifung von Sulfonsäureestern von den Wasserstoffionen unabhängig ist, die der Carbonsäureester durch sie beschleunigt wird, und dafs sie der Konzentration der Wasserstoffionen proportional ist. (Z. physik. Ch. **41.** 62—70. 13/6. Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

Meyer Wilderman, *Über die chemische Dynamik und über das chemische Gleichgewicht unter dem Einflusse von Licht.* (Z. physik. Ch. **41.** 87—95. 13/6. — C. **1902.** II. 181.) BODLÄNDER.

Ed. von Stackelberg, *Die Methoden zur Bestimmung der Lösungswärme beim Sättigungspunkt.* HOLSBOER hat kürzlich aus seinen Verss. den Schlufs gezogen (Z. physik. Ch. **39.** 691; C. **1902.** I. 841), dafs die von DEVENTER angegebene

Methode der Berechnung der Lösungswärme beim Sättigungspunkt vor der des Vf.'s einen Vorzug verdiene. Bei ersterer geht man von den totalen Lösungswärmen des Stoffes in reinem W., bei letzterer von den Lösungswärmen des Stoffes in einer konz. Lsg. aus. Der Vf. verteidigt seine Methode, die in theoretischer wie in experimenteller Hinsicht keineswegs der von Holsboer bevorzugten nachstehe. (Z. physik. Ch. **41**. 96—100. 13/6. Reval.) Bodländer.

Chas. R. Darling, *Eine einfache Methode zur Aufbewahrung von fester Kohlensäure für Vorlesungszwecke.* Um längere Zeit haltbar bleibende feste CO_2 zu erzeugen, empfiehlt Vf., das aus der CO_2-Bombe entweichende Gas in eine durch mehrfaches Umwickeln einer Stange von ca. $1^1/_4$ Zoll oder mehr Durchmesser mit grobem Flanell dargestellte, nach Entfernung der Stange am einen Ende zugeschnürte und am anderen Ende auf das Ansatzrohr der Bombe aufgewickelte Flanellröhre einzuleiten; man erhält so, nach Zerschneiden der Schnur u. Entfernung des Flanells, eine feste CO_2-Stange von aufserordentlicher Haltbarkeit. (Chem. News **85**. 301—2. 27/6. Finsbury. City and Guilds Technical College. Phys. Lab.) Henle.

Anorganische Chemie.

P. Pfeiffer, *Die Halogenosalze.* Anschliefsend an die von Werner (Z. anorg. Ch. **19**. 158; C. **99**. I. 470) aufgestellte Theorie der Konstitution der Chlorosalze hat Vf. versucht, auch die *Bromo-* u. *Jodosalze* in das Werner'sche System einzuordnen. Wie Werner, beschränkt sich Vf. bei seinen Betrachtungen auf die Additionsprodd. von Metallhalogeniden an die Halogenide einwertiger Metalle, bezw. einwertiger organischer, ammoniumähnlicher Radikale. Auch auf Fluorosalze wird nicht Rücksicht genommen, weil durch die Eigentümlichkeit der Alkalifluoride, in bimolekularer Form sich mit Metallfluoriden zu vereinigen, abweichende Verhältnisse geschaffen werden.

Die Fähigkeit, in Form ihrer Halogenide sich mit Alkalihalogeniden zu vereinigen, besitzen die Elemente aller Gruppen des periodischen Systems. Bisher noch nicht bekannt geworden sind Vereinigungen der Alkalihalogenide unter einander und entsprechende Additionsprodd. der Halogenide von Ca, Ba, Sr, Sc, Y, La, S, N, P, B, C, Si. Die Halogene selbst sind in hohem Mafse befähigt, entsprechende Additionsprodd. zu bilden. Auf die Analogie der Perhalogenide mit den Doppelsalzen hat schon Wells (Z. anorg. Ch. **1**. 85; C. **92**. I. 272) hingewiesen. Die positiven, alkaliähnlichen Metalle und die ausgesprochenen Metalloide (aufser den Halogenen) sind nicht besonders befähigt, als Halogenosäureanhydride aufzutreten, dagegen kommt diese Fähigkeit den Schwermetallhalogeniden in besonders charakteristischem Mafse zu. Die Tendenz der einzelnen Elemente, Sauerstoff-(Oxo-) u. Halogenosalze zu erzeugen, geht nicht parallel. Während z. B. Pt, Au, Sn, Cd, Pb in Form ihrer Oxyde zu Alkalioxyden nur geringes Bindungsvermögen zeigen, sind ihre Halogenide typische Halogenosalzbildner. Das Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide gegenüber den Alkalihalogeniden stimmt dagegen weitgehend überein, wenn auch nicht von allen Elementen, welche Chlorosäureanhydride geben, auch Bromo- und Jodosalze bekannt sind. Die Lücken werden durch eine tabellarische Zusammenstellung der Elemente veranschaulicht. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dafs sich einige Doppelsalze von Halogeniden ableiten, welche als solche im freien Zustande nicht zu fassen sind (z. B. $PdCl_4$, $CeCl_4$, PbJ_4, $MnCl_3$, $SbCl_4$). In anderen Fällen ($PbCl_4$) gewinnen Verbindungsformen durch Addition von Alkalihalogenid erheblich an Beständigkeit.

PCl_3 verbindet sich zwar nicht mit Alkalihalogeniden, bildet dagegen mit $PtCl_2$ und AuCl eigentümliche Additionsprodd. Diese sind aber wahrscheinlich keine

Halogenosalze. Bei Halogenosalzen erfolgt die Vereinigung, wie bei den Sauerstoffsalzen durch Sauerstoffatome, vermittelst der Halogenatome, während sich PCl_3 an $PtCl_2$ wahrscheinlich mittels des Phosphoratoms anlagert ($Cl_3P \cdot PtCl_2$). Das Anlagerungsprod. von PJ_3 an PbJ_2 [$3PbJ_2 \cdot PJ_3 \cdot 12H_2O$] ist dagegen wahrscheinlich ein gewöhnliches Doppelhalogenid.

Die Halogenide eines und desselben Metalles vermögen sich im allgemeinen in verschiedenen Verhältnissen mit Alkalihalogeniden zu vereinigen, und zwar können die Halogenide sowohl in monomolekularem, wie polymolekularem Zustande als Halogenosäureanhydride wirken. Eine große Neigung in Form polymolekularer Halogenide am Aufbau der Doppelsalze teilzunehmen, haben Sb^{III}, Bi^{III}, Hg^{II}, in geringerem Maße Pb^{II}, Tl^{III}. Vom Molybdän sind nur komplexe, der Formel $Mo_3Cl_8M_2$ entsprechende Halogenosalze bekannt. Beim Arsen entsprechen die Chloro- und Bromosalze nur dem komplexen Typus $As_2Cl_9M_3$, die Jodosalze aber außerdem noch der Zus. AsJ_4M. Die Fähigkeit, sich in polymolekularer Form mit Alkalihalogeniden zu vereinigen, ist noch beobachtet worden bei Halogeniden des Cu^{I}, Ag^{I}, Cu^{II}, Zn^{II}, Cd^{II} (nur in der Chloro- und Bromoreihe), Au^{III}, dagegen bei keinem Abkömmling der vierwertigen Metalle. Diese Eigentümlichkeit gewisser Halogenide, in polymolekularer Form zu reagieren, ist analog dem Verhalten einzelner saurer Oxyde bei der B. von Sauerstoffsalzen (SiO_2, CrO_3, MoO_3, V_2O_5), die durch die große Neigung, in polymolekularem Zustande Alkalioxyd zu addieren, ausgezeichnet sind.

In betreff der Frage, wie viel Halogenatome im Maximum in Halogenosalzen auf ein Schwermetallatom kommen, hat Ira Remsen die Theorie aufgestellt, daß je ein Halogenatom des Schwermetallhalogenids mit dem Halogenatom des Alkalihalogenids in direkte Bindung tritt, so daß die Formeln $A^{I}X_2M$, $A^{II}X_4M_2$, $A^{III}X_6M_3$, $A^{IV}X_8M_4$, $A^{V}X_{10}M_5$, $A^{VI}X_{12}M_6$ die höchstmöglichen Verbindungstypen der Doppelsalze darstellen. Werner dagegen schließt aus der Analogie der Halogenosalze mit den Sauerstoffsalzen und den Metallammoniaken, daß sich sämtliche Halogenatome in direkter Bindung mit dem Schwermetallatom befinden, und daß dieser Komplex in seiner Gesamtheit die Alkaliatome bindet. Die Zahl der Halogenatome, welche ein Metall zu binden vermag, wird in diesem Falle durch die Koordinationszahl begrenzt, d. h. die Zahl, welche angiebt, wie viel Atome irgend welcher Art in direkter Bindung mit dem Zentralatom stehen können. Diese scheint für die meisten Metalle 6 zu betragen, wonach nicht mehr als 6 Halogenatome in den Doppelsalzen auf ein Schwermetallatom kommen dürfen. Die Maximaltypen lauten demnach: $(A^{I}X_4)M_5$, $(A^{II}X_6)M_4$, $(A^{III}X_6)M_3$, $(A^{IV}X_6)M_2$, $(A^{V}X_6)M$, $(A^{VI}X_6)$, wobei die Existenzfähigkeit von Salzen eines niederen Verbindungstypus nicht ausgeschlossen ist. Die Unrichtigkeit der Remsen'schen Anschauung ist schon von Wells u. Wheeler nachgewiesen worden. Vf. erörtert in betreff der Werner'schen Theorie die Fälle, in denen die maximale Zahl 6 in den Anlagerungsprodd. erreicht, und wann sie überschritten ist. Am häufigsten wird der Grenztypus $(A^{IV}X_6)M_2$ bei vierwertigen Metallen erreicht, seltener wird der Grenztypus bei den Halogenosalzen dreiwertiger, noch seltener bei zweiwertigen Metallen erreicht, während Hexahalogenosalze mit einwertigem Zentralatom noch nicht dargestellt worden sind. Von Hexahalogenosalzen mit fünfwertigem Zentralatom ist nur das Salz $(SbCl_6)Cs$ bekannt. Sieht man von den noch wenig untersuchten Salzen mit fünfwertigem Zentralatom ab, so nimmt die Fähigkeit zur B. des Hexahalogenotypus mit der Wertigkeit des Metalles ab. Salze mit mehr als 6 Halogenatomen auf 1 Schwermetallatom sind: $SnCl_8(C_6H_5NH_3)_4$, $ThCl_7Cs_3 + 12H_2O$, $TiCl_8(C_6H_5NH_3)_4$, $SbCl_{12}M_8$; $SbBr_7(C_6H_5NH_3)_4 + H_2O$, $SbBr_7[C_6H_4(CH_3) \cdot NH_3]_4$, $SnBr_8(C_6H_5NH_3)_4$, $SbBr_7M_2$; TlJ_6Tl_3, $SbJ_7(NH_4)_4 + 3H_2O$, BiJ_7K_4, $BiJ_7(NH_4)_4 + 3H_2O$, $SbJ_7(C_6H_5NH_3)_4$. Dieselben sind zum größten Teil nicht genügend untersucht, um die Frage, wie weit sie eine Modifikation der Werner'schen Theorie verlangen, erörtern zu können.

Metalle, bei denen sämtliche nach der Werner'schen Theorie zu erwartenden Verbindungstypen mit einem Zentralatom im Molekül (für zwei-, drei- u. vierwertige Metalle: [$(A^{II}X_3)M$, $(A^{II}X_4)M_2$, $(A^{II}X_5)M_3$, $(A^{II}X_6)M_4$ — $(A^{III}X_4)M$, $(A^{III}X_5)M_2$, $(A^{III}X_6)M_3$ — $(A^{IV}X_5)M$, $(A^{IV}X_6)M_2$] vorkommen, sind nur: Tl^{III}, Fe^{III}, Sb^{III}, Bi^{III}, Rh^{III}, Pt^{III} in ihren Chlorosalzen, Cd^{II}, Te^{IV} in der Bromo- u. Bi^{III}, Te^{IV} in der Jodoreihe. Auch wenn man die Halogenosalze aller drei Reihen in dieser Hinsicht zusammenstellt, vergrößert sich die Zahl nicht.

Der positive Bestandteil des Moleküls der Halogenosalze kann außer Li, Na, NH_4 etc. auch Wasserstoff sein. Dies sind Verbb., die zu den Halogenosalzen in derselben Beziehung stehen, wie die Oxosäuren zu den Oxosalzen und sind deshalb als Halogenosäuren zu bezeichnen. Bei weitem nicht bei sämtlichen Metallen, welche Halogenosalze bilden, existieren auch die zugehörigen SS. Die meisten Halogenosäuren spalten bei ihrer B. Halogenwasserstoff ab u. gehen in die Halogenosäureanhydride, d. h. die gewöhnlichen Halogenide über. Dieses Verhalten ist analog dem Verhalten gewisser Oxosalze (K_2CrO_4, K_2CO_3, K_2SO_3), deren zugehörige SS. nur als Anhydride gewonnen werden können. Die beständigsten Halogenosäuren sind: $(PtX_6)H_2$, $(SnX_6)H_2$, $(AuX_4)H_2$, aus denen leicht durch Neutralisation mit den verschiedensten Basen, bezw. Carbonaten die zugehörigen Salze gewonnen werden können. Vom Kupferchlorid leiten sich drei verschiedene Halogenosäuren ab: $CuCl_2 \cdot HCl$, $CuCl_2 \cdot 2HCl$, $CuCl_2 \cdot 3HCl$. Das Kupferchlorid ist demnach ein vollkommenes Analogon des P_2O_5 mit seinen drei SS. $P_2O_5 \cdot H_2O = 2HPO_3$, $P_2O_5 \cdot 2H_2O = H_4P_2O_7$, $P_2O_5 \cdot 3H_2O = 2H_3PO_4$. Von den existierenden SS. $TeB_4 \cdot HBr$ und $TeJ_4 \cdot HJ$ leiten sich keine Salze ab.

Es existieren auch Zwischenglieder zwischen Halogeno- u. Oxosalzen. So z. B. vom Uran die Körperreihen $(Ur^{VI}O_2Cl_4)M_2$ u. $(Ur^{VI}O_2Br_4)M_2$, welche sich eng an die reinen Bromosalze $(Ur^{IV}Br_6)M_2$ anschließen. Ähnliche Verbb. sind auch noch von einer Reihe anderer Elemente bekannt, und ebenso existieren Übergangsformen zwischen Halogenosalzen u. Metallammoniaken, z. B. zwischen Körpern $PtCl_4(ClM)_2$ und $PtCl_4(NH_3)_2$ die Zwischenform $PtCl_4(ClM)(NH_3)$. Zwischenformen zwischen Bromo- und Jodosalzen einerseits und Metallammoniaken andererseits sind bisher nicht beschrieben worden. Von dem Wassergehalt der Bromo- und Jodosalze gilt ebenfalls das von Werner (Z. anorg. Ch. **19**. 158; C. **99**. I. 470) über die Chlorosalze Gesagte. H-, Li- u. Na-Salze weisen fast immer einen höheren Wassergehalt auf, als K-, Rb-, Cs-, NH_4-Salze, nie aber einen geringeren.

Die Einw. des W. auf die Halogenosalze besteht, wie bei den Oxosalzen, entweder in elektrolytischer oder in hydrolytischer Dissociation, bezw. in einem gleichzeitigen Auftreten beider Arten, nur tritt bei den Halogenosalzen die Spaltung in die Komponenten bei weitem häufiger ein, als die normale Dissociation in ein komplexes, halogenhaltiges Ion und ein Alkaliion. Die meisten Halogenosalze der zwei- u. dreiwertigen Metalle scheinen in wss. Lsg. weitgehend in ihre Komponenten zu zerfallen, während bei den vierwertigen Metallen die normale elektrolytische Dissociation überwiegt.

Aus seinen Betrachtungen folgert Vf., daß Chloro-, Bromo- und Jodosalze so große Analogien in ihrem Aufbau unter einander und mit den Oxosalzen aufweisen, daß alle diese Körper in eine große Klasse einzureihen sind, und ihre Konstitution analog zu gestalten ist.

Im II. Teile sind sämtliche Additionen der Bromide u. Jodide von H, Li, Na, K, Rb, Cs, (NH_4), Ca, Sr, Ba an irgend welche Bromide und Jodide und die Anlagerungsprodd. der Halogenide ammoniumähnlicherer, organischer Radikale tabellarisch zusammengestellt und mit den Litteraturangaben versehen. (Z. anorg. Ch. **31**. 191—234. 10/6. [10/2.].) Alexander.

A. Ladenburg, *Über das Atomgewicht des Jods.* Die Forderung des periodischen Systems, daſs das Atomgewicht des Jods gröſser sei als das des Tellurs, ist bekanntlich durch die neueren Forschungen auf diesem Gebiete nicht erfüllt worden (vergl. auch Rydberg, Z. anorg. Ch. **14**. 66; C. **97**. I. 676). — Stas hat das Atomgewicht des Jods zu 126,85 ermittelt; Staudenmeyer (Z. anorg. Ch. **10**. 189; C. **96**. I. 11) wies nach, daſs das Tellur sicher ein einheitlicher Körper ist, und bestimmte dessen Atomgew. zu 127,6; Köthner (Liebig's Ann. **319**. 1; C. **1901**. I. 1329) fand 127,6, während Pellini (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3807; C. **1902**. I. 11) 127,62 angiebt; eine Ausnahme machen nur die Bestimmungen von Steiner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 570; C. **1901**. I. 828), welcher aus seinen Verbrennungen des Diphenyltellurids den Wert Te = 126,4 ableitete. — Der Vf. suchte die Frage durch eine erneute Atomgewichtsbestimmung des Jods zu lösen, und zwar mit Hilfe einer Methode, die wesentlich einfacher als die von Stas benutzte sein sollte, welche an die Geduld und Geschicklichkeit des Experimentators ganz ungewöhnliche Anforderungen stellt. — Ladenburg beabsichtigte zunächst, Jodsilber durch Chlor in AgCl zu verwandeln und letzteres dann zum Metall zu reduzieren, muſste sich aber bald überzeugen, daſs nur die erstere Rk. leicht und glatt verläuft, während eine vollständige Umwandlung des AgCl in Ag erst bei einer Temperatur zu erreichen ist, bei welcher das Silber bereits zu sublimieren beginnt. — Nachdem eine Reihe von 10 Vorversuchen mit einem Fehler von $\pm$ 0,04 die Zahl J = 126,97 ergeben hatte, wurde unter Benutzung einer Bunge'schen Wage, welche bei einer Belastung von 300 g noch Differenzen von 0,00001 g mit Sicherheit erkennen lieſs, wie folgt gearbeitet. Das von Heräus bezogene „chemisch reine" Silber hinterlieſs beim Auflösen in verd. Salpetersäure 0,007 % Kohle, enthielt aber kein Blei und, wegen des negativen Ausfalls der Ammoniakrk., sicherlich weniger als 0,003 % Kupfer. — Das verwendete Jod war nach dem Verf. des Vf.'s (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1256; C. **1902**. I. 1073) gereinigt. — Das Jodsilber wurde in einem geräumigen Tiegel aus Berliner Porzellan getrocknet, der vorher mit Chlor bei höherer Temperatur behandelt worden war, ohne daſs eine Gewichtsveränderung eintrat, und mit einem durchlöcherten Deckel verschlossen war, weil bei der Chlorierung leicht etwas AgCl oder AgJ nach oben spritzt. Das Chlor wurde aus reinem $K_2Cr_2O_7$ + HCl bereitet; kleine Mengen beigemischten Chromoxychlorids wurden in einer leeren Flasche zurückgehalten. Das völlig trockene Gas wurde mittels eines Röhrchens aus schwer schmelzbarem Glase, welches ebenfalls gewogen wurde, in den Tiegel geleitet und kam bei mäſsiger Wärme so lange zur Einw., bis keine Spur Jod mehr entwich. Dann wurde der Tiegel in einem Strom von trocknem CO_2 langsam abgekühlt, wobei auch die geringen, vom geschmolzenen Chlorsilber zurückgehaltenen Mengen Chlor abgegeben wurden, und das CO_2 schlieſslich durch Luft verdrängt. — Unter Benutzung der Zahlen Ag = 107,93 und Cl = 35,45 ergab sich aus drei Verss. mit einem Fehler von $\pm$ 0,0003 der Wert J = 126,960.

Weil bei der Atomgewichtsbestimmung des Jods durch die *Synthese des Jodsilbers* fast jeder Fehler einen Verlust und damit eine Verkleinerung des Atomgewichts des Jods bedeutet, so schien es immerhin möglich, daſs Stas etwas zu niedrige Zahlen erhalten hatte. — Bei der Nachprüfung des Stas'schen Verf. arbeitete der Vf. deshalb in der folgenden, wesentlich vereinfachten Form, welche allerdings nur gestattet, mit einiger Sicherheit die untere Grenze für das Atomgewicht des Jods zu finden. Reines Silber wurde in einem zuvor mit verd. Salpetersäure längere Zeit erwärmten Becherglase aus Jenenser Glas mit W. übergossen und dann so viel reiner, über $AgNO_3$ destillierter Salpetersäure allmählich hinzugefügt, daſs schlieſslich eine S. der D. 1,1 entstand. Die Auflösung des Metalles wurde zuletzt durch Erwärmen befördert, die Fl. behufs Vertreibung der Salpetersäure mehrfach eingedampft, das gewonnene $AgNO_3$ in W. gel. und zu der Lsg. eine w., mäſsig konz. Lsg. von etwas

mehr als der berechneten Menge KJ hinzugefügt. Die Fällung wurde in einem durch rotes Licht nur schwach erleuchteten Raum vorgenommen (Diese von Stas empfohlene Vorsichtsmafsregel ist allerdings entbehrlich, da AgJ durch schwaches Tageslicht kaum verändert wird.) und die Fl. hierbei stetig durchgerührt. Lange bevor alles KJ zugesetzt war, trübte sich die über dem Nd. stehende Fl. nicht mehr mit KJ; wurde aber die Mutterlauge abgehoben und der Nd. mit W. verrührt, so rief das Fällungsmittel von neuem eine Trübung hervor. Dies wiederholte sich 3—4 Mal. Dann wurde die Fl. in einer Schale aus Jenenser Glas eingedampft und das AgJ längere Zeit mit w. W. digeriert. Das W. darf hierbei nicht zu heifs sein, weil sich sonst das Jodsilber leicht in den „milchigen" Zustand umwandelt. — Das AgJ mufste in dieser Weise 30—40 Mal ausgewaschen werden, bis das Filtrat mit Diphenylamin und Schwefelsäure keine Blaufärbung mehr gab; es wurde dann eingetrocknet und der Rückstand im Luftbade 24—48 Stunden auf 100° erwärmt, gewogen, wieder getrocknet etc. bis zur Gewichtskonstanz. Die Waschwässer wurden stark eingeengt, das ausgeschiedene AgJ auf ein bei 100° getrocknetes Filter gebracht, getrocknet und gewogen. — Es ergab sich so der Wert J = 126,87; da diese Methode jedoch fehlerhafter ist als die oben angewendete, so hält der Vf. die Zahl J = 126,96 für die richtigere. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2275—85. 21/6. [24/5.] Chem. Inst. der Univ. Breslau.) Stelzner.

Edgar Wedekind, *Über das Verhalten von Chlor- und Fluorwasserstoff gegen Sulfomonopersäure.* Die Beobachtung, dafs bei der Darst. des *Caro'schen Reagens* mit Hilfe von käuflichem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasserstoffsuperoxyd deutlich der Geruch nach Chlor auftritt, veranlafste den Vf., das Verh. der Halogenwasserstoffsäuren gegen das nach Baeyer's Vorschrift bereitete trockene Reagens zu prüfen. Es zeigte sich, dafs konz. Chlor- und Bromwasserstoffsäure, weniger energisch auch die gasförmigen SS., hierbei unter Entw. von Chlor und Brom zers. werden. — Da in dem trockenen Caro'schen Reagens mithin ein oxydierendes, gleichzeitig aber auch ein wasserbindendes Mittel gegeben ist, so wurde versucht, mit seiner Hilfe *Fluor* aus *Fluorwasserstoff* darzustellen. Das Ergebnis war jedoch ein völlig negatives; auch Ozon, das bei der Einw. von primär sich bildendem Fluor auf W. hätte entstehen können, war nicht nachweisbar. — Der Fluorwasserstoff nimmt demnach, wohl infolge seiner grofsen Bildungswärme (+ 38,6 Cal.), auch bei dieser Rk. eine Ausnahmestellung unter den Halogenwasserstoffsäuren ein, ähnlich, wie sich das Fluor durch so manche Eigentümlichkeit von den übrigen Halogenen unterscheidet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2267—69. 21/6. [1/6.] Lab. d. Sorbonne (H. Moissan). Paris.) Stelzner.

Alfred Stock und **Walther Doht**, *Über die Darstellung des Antimonwasserstoffs.* Bei ihren früheren Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2339; C. **1901**. II. 523) verwendeten die Vff. zur Darst. des SbH_3 *Antimonzinklegierungen*, welche sie mit verd. SS. zers. Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, sind die Ausbeuten hierbei aber sehr geringe. — Bei der Einw. von Antimonchloridlsg. auf Na-Amalgam (Humpert, J. pr. Chem. **94**. 398) oder von W. auf ein Gemenge von Antimon und Na-Amalgam (Poleck, Thümmel, Monatshefte f. Chemie **7**. 371) bildet sich ein mit CO_2 verunreinigter, stark zur Selbstzers. neigender Antimonwasserstoff. — *Antimonlithium* giebt nach Lebeau (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 231. 284; C. **1902**. I. 520. 560) mit W. gar keinen, mit SS. nur Spuren von SbH_3; auch mit *Antimonnatrium* ist das Resultat ein ungünstiges. — Aus *Antimoncalcium*-Legierungen will Caron (C. r. d. l'Acad. des sciences **48**. 440) ein Gas mit 1,77 g SbH_3 im Liter erhalten haben; die Vff. konnten gute Ausbeuten erst dann erzielen, als sie ein inniges Gemenge von 40 g gepulvertem Antimon, 100 g entwässertem $CaCl_2$ und 100 g Na im Eisentiegel zur Rotglut erhitzten und das Prod. dann unter

Kühlung mit verd. Salzsäure zers. Leider war jedoch das so gewonnene Gas mit CO_2 verunreinigt und deshalb wenig haltbar. — Ein Ersatz des Ca durch Ba u. Sr ergab schlechtere Ausbeuten. — *Aluminiumantimon*-Legierungen entwickeln nur sehr

Legierung	Das Gas enthält Vol.-Proz. SbH_3	5 g Legierung liefern g SbH_3	Zersetzt durch
	I. Antimon und Zink.		
5% Sb, 95% Zn . . .	0,56	0,0354	Verd. HCl b. gew. Temp.
10 „ „ 90 „ „ . . .	0,57	0,0400	Verd. HCl b. gew. Temp.
25 „ „ 75 „ „ . . .	0,61	0,0252	Verd. HCl b. gew. Temp.
40 „ „ 60 „ „ . . .	0,71	0,0147	Verd. HCl b. gew. Temp.
54 „ „ 46 „ (Sb_2Zn_3) .	0,25	0,0028	Verd. HCl b. gew. Temp.
25 „ „ 75 „ Zn . . .	0,61	0,0252	„ HCl „ „ „
25 „ „ 75 „ „ . . .	0,42	0,0183	„ HBr „ „ „
25 „ „ 75 „ „ . . .	0,27	0,0087	„ HJ „ „ „
25 „ „ 75 „ „ . . .	0,40	0,0041	„ H_3PO_4 „ „ „
25 „ „ 75 „ „ . . .	0,98	0,0315	„ H_2SO_4 „ „ „
25 „ „ 75 „ „ . . .	0,67	0,0030	„ Weinsäure „ „ „
	II. Antimon und Natrium.		
65% Sb, 35% $Na(SbNa_3)$	0,93	0,0075	Verd. H_2SO_4 unter Kühlung
65 „ „ 35 „ „ „	0,32	0,0095	„ HCl „ „
65 „ „ 35 „ „ „	0,5	0,0144	Wasser „ „
	III. Antimon und Calcium.		
Sb + Ca	1,36	0,0119	Wasser bei gew. Temp.
„ „	2,5	0,0256	Verd. HCl „ „ „
„ „	8,9—16,3	0,1538—0,2536	„ „ „ „ „
	IV. Antimon und Magnesium.		
20% Sb, 80% Mg . . .	6,6	0,8015	Verd. HCl unter Kühlung
33 „ „ 67 „ „ . . .	10,4—14,0	1,0634—1,2127	Verd. HCl unter Kühlung
50 „ „ 50 „ „ . . .	11,5	0,7708	Verd. HCl unter Kühlung
33 „ „ 67 „ „ . . .	4,9	9,5140	„ H_2SO_4 „ „

wenig SbH_3; eine Legierung aus gleichen Teilen *Eisen* und *Antimon* lieferte bei der Zers. mit SS. nur verschwindend kleine Mengen eines $2^1/_2$ Vol.-Proz. SbH_3 enthaltenden Gases. — Der Wasserstoff aus *Antimonthallium*- u. *Antimonblei*-Legierungen wies nur Spuren von SbH_3 auf. — Das zweckmäſsigste Material zur Darst. von Antimonwasserstoff bildete eine Legierung aus $^1/_3$ *Antimon* u. $^2/_3$ *Magnesium*, welche in Form eines gesinterten Pulvers durch Erhitzen des auf mehrere eiserne Schiffchen verteilten Gemenges im Wasserstoffstrom bis zur Rotglut bereitet wurde. Die Legierung wird dann in stark gekühlte, vorher ausgekochte Salzsäure eingetragen, das entweichende Gas mit W. gewaschen, durch Überleiten über $CaCl_2$ und eine lange Schicht P_2O_5 getrocknet, mit Hilfe flüssiger Luft kondensiert und die gewonnene wasserhelle Fl. von neuem verdampft. Der F. des reinen SbH_3 liegt bei —88°, der Kp_{760}. bei —17°; das Gas ist in gut gereinigten, alkalifreien und trockenen Glasgefäſsen einige Stunden völlig unzers. haltbar; oberhalb 150° zerfällt es rasch. — Zur Analyse wurde es durch ein mehrfach verengtes, erhitztes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase geleitet, das abgeschiedene Antimon gewogen, der entweichende Wasserstoff über W. aufgefangen und gemessen. — Auf die Prioritätsreklamation Olszewski's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3592; C. **1901**. II. 1295) erwidern die Vff., daſs Olszewski kaum jemals völlig reinen Antimonwasserstoff in Händen gehabt

hat, denn er giebt als Zersetzungspunkt der festen Verb. —60° an und schreibt dem gasförmigen Prod. eine gröfsere Zers. zu, als es in Wirklichkeit besitzt. Das von Olszewski hergestellte Präparat war vermutlich nicht völlig trocken oder enthielt etwas Luft beigemischt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2270—75. 21/6. [10/6.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

Theodore William Richards, *Neubestimmung des Atomgewichtes von Calcium.* (Z. anorg. Ch. **31**. 271—74. — C. **1902**. I. 274.) Alexander.

O. Boudouard, *Über die Legierungen des Kadmiums und Magnesiums.* Die Bestimmung des F. der Cd-Mg-Legierungen nach dem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1325; C. **1901**. II. 89) angegebenen Verf. ergab folgende Zahlen:

Prozente Cd	Prozente Mg	Temperatur	Prozente Cd	Prozente Mg	Temperatur
100	—	320°	55	45	565°
90	10	410°	50	50	560°
85	15	500°	40	60	575°
80	20	440°	30	70	590°
75	25	400°	20	80	635°
70	30	480°	10	90	650°
60	40	525°	—	100	635°

Die aus diesen Werten konstruierte Kurve (Mg-Gehalt als Abszisse, Temperatur als Ordinate) läfst 3 Maxima (500°, 565° und 650°), entsprechend den Verbb. CdMg, $CdMg_4$ und $CdMg_{30}$, und 2 Minima (400° und 560°) erkennen. — Die Isolierung bestimmter Verbb. war schwierig. Die Verbb. CdMg und $CdMg_4$ wurden durch Behandeln der Legierung aus 25 Tln. Mg und 75 Tln. Cd, bezw. aus 50 Tln. Mg und 50 Tln. Cd., mit einer k. 1%igen NH_4Cl-Lsg. als krystallinische Pulver erhalten, während die Verss. zur Isolierung der Verb. $CdMg_{30}$ resultatlos blieben. Im letzteren Fall handelt es sich allem Anschein nach nicht um eine bestimmte Verb., sondern um feste Lsgg. — Die Mg-Cd-Legierungen besitzen eine weifse, mehr oder weniger glänzende Farbe; sie sind feilbar, ziemlich weich, kaum politurfähig und nicht hämmerbar. Am besten ist die aus gleichen Teilen Cd und Mg hergestellte Legierung zu bearbeiten. In geschlossenen Gefäfsen verändern sich die Legierungen kaum, dagegen werden die Legierungen aus 10 Cd + 90 Mg, 50 Cd + 50 Mg und 90 Cd + 10 Mg durch W. leicht angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1431—34. [16/6.*].) Düsterbehn.

E. Baud, *Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit wasserfreiem Aluminiumchlorid.* Beim Erhitzen von $AlCl_3$ in einem Strom von trocknem H_2S tritt eine teilweise Absorption des letzteren ein, wie Wöhler (Ann. Chim. Phys. [2] **37**. 28) bereits beobachtet hat, doch ist auf diese Weise eine bestimmte Verb. nicht zu erhalten. Dagegen bildet sich, wenn man $AlCl_3$ der Einw. von fl. H_2S bei —70° aussetzt, die Verb. $Al_2Cl_6 \cdot 2H_2S$, die sich bei steigender Temperatur von —45° ab zu zers. beginnt, 1 Mol. H_2S verliert und in die bei gewöhnlicher Temperatur beständige Verb. $Al_2Cl_6 \cdot H_2S$ übergeht. Möglich ist, dafs die Lsg. des $AlCl_3$ in dem fl. H_2S eine an H_2S noch reichere Verb. enthält. Die Lösungswärme der Verb. $Al_2Cl_6 \cdot H_2S$ wurde zu +150,56 Cal. gefunden, woraus sich die Bildungswärme: H_2S (Gas) + Al_2Cl_6 (fest) = $Al_2Cl_6 \cdot H_2S$ (fest) zu +9,45 Cal. ergiebt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1429—31. [16/6.*].) Düsterbehn.

De Forcrand, *Polymerisation und Bildungswärme des Zinkoxyds.* Unter Bezugnahme auf Verss. von Ditte, wonach die Bildungswärme von ZnO unter verschiedenen Bedingungen nicht die gleiche ist, hat Vf. die Wärmetönung bei Auflösung

einerseits von reinem Zinkmetall, andererseits von ZnO verschiedener Entstehungsweise in H_2SO_4 bestimmt, wobei für die einzelnen Modifikationen des ZnO verschiedene Zahlen erhalten wurden; aus dem Unterschied der Lösungswärmen des Metalls und des Oxyds wurde die Bildungswärme des Oxyds berechnet. Im einzelnen wurde folgendes beobachtet: 1. ZnO, durch Entwässerung krystallisierten Zinkhydroxyds (das nach der Methode von RUNGE hergestellt wurde) bei 125° in einem Strom trockner Luft erhalten, gab die Lösungswärme 27,92 Cal. — 2. ZnO, durch zweistündiges Erhitzen des Nitrats bei 300° und vierstündiges bei 350° erhalten, gab 25,23 Cal. — 3. ZnO, erhalten durch Entwässerung des aus Zinksalzlsg. mit KOH gefälltem $Zn(OH)_2$, das zunächst mehrere Stunden zwischen 350 und 400° und darauf, weil noch nicht völlig wasserfrei, einige Minuten in der Gebläseflamme erhitzt wurde, gab 23,91 Cal. — 4. ZnO, durch Verbrennung von Zn in O (also bei noch höherer Temperatur) entstanden, gab 23,51 Cal. — Reines Zink entwickelt bei der Auflösung 39,21 Cal. — Die Bildungswärme der verschiedenen Formen des ZnO (in der obigen Reihenfolge, die zugleich eine Anordnung nach steigender Entstehungstemperatur darstellt) beträgt mithin bezw. +80,29, 82,98, 84,30, 84,70 Cal.; die letzten zwei Werte stimmen nahe überein mit den von DULONG u. von FAVRE u. SILBERMANN (an ZnO von hoher Entstehungstemperatur) gefundenen Zahlen. Die Differenzen zwischen den Modifikationen sind nach dem Vf. wahrscheinlich auf Polymerisation zurückzuführen, die bei hoher Temperatur erfolgt, und zwar, wie die obigen Zahlen zeigen, als ein exothermer (nicht, wie DITTE angegeben, endothermer) Prozeſs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1426—29. [16/6.*].) BÖTTGER.

Theodore William Richards u. **Benjamin Shores Merigold**, *Neue Untersuchung über das Atomgewicht des Urans.* (Z. anorg. Ch. **31**. 235—70. — C. **1902**. I. 1152. 1268. 1348 1396.) ALEXANDER.

Franz Fischer, *Verhalten von Bleianoden in Phosphorsäure.* Analog der elektrolytischen B. von Plumbisulfat (Z. f. Elektrochemie **6**. 47; **7**. 343; C. **99**. II. 356; **1901**. I. 88) hat Vf. Lsgg. von *Plumbiphosphat* unter Verwendung von Bleianoden in verd. H_3PO_4 (D. 1,02) erhalten. Nach etwa 24-stündiger Elektrolyse (Stromdichte = 0,05 Amp. pro qcm) trat deutlich eine goldgelbe bis weinrote Färbung auf. Die Lsg. entwickelt mit H_2O_2 Sauerstoff; gleichzeitig scheidet sich Plumbophosphat ab, und die Lsg. wird farblos; $FeSO_4$ wirkt sofort reduzierend; HCl giebt Entw. von Chlor, KJ Abscheidung von Jod. Durch indifferente Salzlsgg. oder SS. läſst sich ein citronen- bis orangegelbes, voluminöses Salz fällen, das in H_3PO_4 l. ist. Zusatz von W. giebt nicht sofort Hydrolyse; erst nach längerer Behandlung fällt PbO_2 aus, das mit H_3PO_4 die frühere gelbe (leicht gelatinierende) Lsg. zurückbildet. Die Lsg. enthält mithin ein Salz des vierwertigen Bleies; jedenfalls ist auch die gelbgrüne Lösungsschicht, die an positiven Akkumulatorenplatten in H_3PO_4-haltiger Schwefelsäure auftritt, Plumbiphosphat. (Z. f. Elektrochemie **8**. 398. 19/6. [22/5.] Freiburg i. Baden. Lab. von BÜHNE & Co.) BÖTTGER.

Jean Billitzer, *Elektrische Herstellung von kolloidalem Quecksilber und einigen neuen kolloidalen Metallen.* Weder nach dem Verf. von BREDIG (Z. anorg. Ch. **41**. 954; C. **99**. I. 326), noch nach dem von LOTTERMOSER (J. pr. Chem. [2] **57**. 484; C. **98**. II. 470) gelingt es, reine Lsgg. von *kolloidalem Quecksilber* zu erhalten; elektrolisiert man jedoch sehr verd. Merkuronitratlsgg. mit Starkströmen (220 Volt, ca. 0,004-fach normales $HgNO_3$ bei 0,2—0,3 Amp.), so bildet sich eine braune Lsg., die nicht etwa den „merkurius solubilis Hahnemanni", $3Hg_2N \cdot NO_3, NH_4 \cdot NO_3, 2H_2O$, welcher leicht aus Merkurosalzen und wenig Ammoniak (das an der Kathode hätte entstehen können) hervorgeht, sondern colloidales Hg enthält. — Für diese Verss. verwendete der Vf. den in Fig. 7 abgebildeten App. Letzterer besteht aus einem weiten U-Rohr,

dessen unterster Teil mit Glaswolle verschlossen ist; die beiden angeschm. Röhren ermöglichen es, durch gleichzeitiges Öffnen beider Hähne, die Kathodenfl. getrennt von der Anodenfl. aufzufangen. — Auf gleichem Wege lassen sich, wenn auch schwerer, Lsgg. von kolloidalem Ag oder Au bereiten. — Die Beobachtung, daſs das Kolloid um so leichter erhältlich war, je gröſser die verwendeten Platinkathoden gewählt wurden, während bei Anwendung von drahtförmigen oder aus kleinen Blechen bestehenden Kathoden, sowie von Quecksilberelektroden die Erscheinung meist ganz ausblieb, führte zunächst zu einer Nachprüfung der HABER-BREDIG'schen Theorie, nach welcher die Zerstäubung des Kathodenmetalles auf Rückwärtszers. primär gebildeter Legierungen, Amalgame etc. beruht. — Als der Vf. einen Lichtbogen zwischen einer amalgamierten Kathode und einer nicht amalgamierten Anode von dem gleichen Metall übergehen lieſs, erhielt er bei Anwendung von Zink, Eisen, Blei, Nickel, weniger gut auch bei Anwendung von Kupfer, reine kolloidale Quecksilberlsgg., die im durchfallenden Licht rotbraun, mit einem Stich ins Rötliche, im auffallenden Licht dunkelbraungrau bis schwarz erschienen. — Aus den weiteren Verss. ergab sich dann, daſs die B. der kolloidalen Metalllsgg. allgemein auf einen Zerstäubungsvorgang zurückzuführen ist, welcher naturgemäſs um so leichter eintritt, je lockerer das zu verstäubende Metall verteilt, bezw. je rauher die Oberfläche der Kathoden ist.

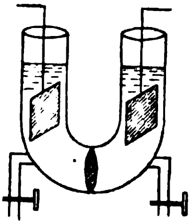


Fig. 7.

Deshalb wirkten bei den ersten Verss. des Vf.'s groſse Elektroden, welche sich bei der geringen Stromdichte nur mit einer dünnen Hg-Schicht überziehen, günstiger als kleinere, bei welchen der Hg-Überzug ein dichterer ist, und deshalb gelingt es auch, mit einer kompakten Hg-Elektrode kolloidale Lsgg. zu erzielen, wenn man die Oberfläche des fl. Metalles durch ein aufgelegtes, feinmaschiges Eisendrahtnetz in lauter einzelne, sehr kleine Felder teilt. — Nach dem gleichen Prinzip läſst sich auch das *Blei* in den kolloidalen Zustand überführen, wenn man den Lichtbogen zwischen Eisen- oder Zinkdrähten übergehen läſst, nachdem die Kathode mit einem elektrolytischen Beschlag von Blei versehen ist. — In ähnlicher Weise werden ***kolloidales Kupfer, Nickel, Zink, Eisen und Aluminium***, neben gröber zerstäubtem Metall, gewonnen. Die letzteren Kolloide sind auſserordentlich unbeständig und koagulieren oft schon während des Vers.; die Lsgg. sind sämtlich braun, jedoch von verschiedener Nüance; der Lichtbogen weist bei den einzelnen Metallen charakteristische Färbungen auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1929—35. 7/6. [17/4.] Wien.) STELZNER.

C. Paal, *Über kolloidales Quecksilberoxyd.* In derselben Weise, wie es nachstehend für kolloidales Silberoxyd beschrieben ist, lassen sich auch sowohl Lsgg wie feste Präparate von kolloidalem Quecksilberoxyd darstellen. Durch Behandeln der Merkurisalze der Protalbin- oder Lysalbinsäure mit NaOH erhält man gelbe, in dicker Schicht undurchsichtige Lsgg., welche durch H_2S oder $(NH_4)_2S$ nicht gefällt werden, während Hydrazinhydrat sofort Reduktion zu metallischem Hg bewirkt; durch Zusatz von überschüssigem Alkali und Sublimat gelingt es, aus diesen Lsgg. auſserordentlich quecksilberreiche Prodd. zu gewinnen. Im Gegensatz zu den kolloidalen Silberoxydlsgg. lassen die Hg-Präparate bei der Dialyse anfangs geringe Mengen Hg in das Diffusat übergehen, was durch die Annahme zu erklären ist, daſs beim Lösen des protalbin-, bezw. lysalbinsauren Hg in NaOH nicht sofort alles Hg in das Oxyd (oder vielleicht auch Hydroxyd) übergeführt wird, sondern ein Teil als diffusibles Hg-Na-Doppelsalz in der Lsg. verbleibt. — Ob das Hg in den resultierenden Lsgg. als kolloidales Oxyd oder Hydroxyd enthalten ist, lieſs sich nicht entscheiden.

Zur Darst. von kolloidalem Quecksilberoxyd aus **protalbinsaurem** Na fällt man letzteres in h. wss. Lsg. mit $HgCl_2$, löst den mit W. gewaschenen Nd. in NaOH, dialysiert, was zweckmäfsig im Dunkeln geschieht, und bringt im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne; man erhält so glasglänzende, spröde, rotbraune, durchscheinende Lamellen, die sich langsam in k. W., rasch in w. W. lösen u. beim Erhitzen im Vakuum auf 100° oder bei langem Verweilen am Licht oberflächlich grau färben. Ein Hg-reicheres (ca. 30% Hg enthaltendes), als Gemisch von festem Hydrosol des Quecksilberoxyds mit protalbinsaurem Hg anzusehendes Prod. bildete in feuchtem Zustande eine weifse, gallertartige M., die nach dem Entwässern mit A. u. Trocknen im Vakuum hornartige Beschaffenheit annahm.

Aus **lysalbinsaurem** Na u. $HgCl_2$ wurden in entsprechender Weise Präparate mit einem Hg-Gehalt von 30—43% dargestellt, die entweder gelbbraune, durchscheinende Lamellen, oder, wenn das Prod. aus der das kolloidale HgO enthaltenden Lsg. durch Fällen mit A. isoliert wurde, hellbräunliche Körnchen bildeten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2219—23. 21/6. Erlangen. Pharm.-chem. Inst. der Univ.)

Henle.

C. **Paal**, *Über kolloidales Silberoxyd.* Die vom Vf. (S. 286) beschriebenen Schwermetallsalze der Protalbinsäure und Lysalbinsäure zeigen die bemerkenswerte Eigenschaft, sich in ätzenden und kohlensauren fixen Alkalien zu lösen, ohne dafs es möglich ist, in diesen Lsgg. das Schwermetall durch die üblichen analytischen Reagenzien nachzuweisen. Ähnliche Erscheinungen hat man auch bei verschiedenen nativen Eiweifsstoffen beobachtet und durch die Annahme zu erklären versucht, dafs das Schwermetall in den fraglichen Verbb. in organischer Bindung enthalten sei. Allein die durch Umsetzung protalbinsaurer und lysalbinsaurer Alkalien mit Schwermetallsalzen resultierenden Ndd. erweisen sich insbesondere durch ihre Fähigkeit zur B. von Estern als wahre Salze, und von einer organischen Bindung des Schwermetalls im Molekül dieser Verbb. kann keine Rede sein. Unterwirft man ein mit einer Mineralsäure versetztes Schwermetallsalz der Protalbin- oder Lysalbinsäure der Dialyse gegen W., so läfst sich schon nach kurzer Zeit das betreffende Schwermetall im Diffusat nachweisen; löst man aber das protalbin- oder lysalbinsaure Salz in ätzendem oder kohlensaurem Alkali und dialysiert, so ist auch bei wochenlanger Dauer des Vers. nicht eine Spur des Schwermetalls im Aufsenwasser des Dialysators nachzuweisen, wohl aber finden sich darin protalbinsaures und lysalbinsaures Alkali. Wird die Lsg. von protalbin- oder lysalbinsaurem Ag in KOH oder NaOH mit $AgNO_3$ versetzt, to tritt Fällung ein, die sich bei weiterem Hinzufügen von Alkalilauge wieder löst; durch abwechselnden Zusatz von $AgNO_3$ und NaOH kann man aufserordentlich silberreiche Lsgg. darstellen, aus denen sich nach Entfernung des überschüssigen Natrons und Na-Nitrats durch Dialyse auch feste, wasserlösliche Präparate gewinnen lassen; fügt man zu der alkal. Lsg. des ursprünglichen Ag-Salzes nicht $AgNO_3$, sondern irgend ein anderes Schwermetallsalz und NaOH, so gelingt es, wasserlösliche Prodd. herzustellen, die gleichzeitig Ag, Cu, Hg, Fe u. s. w. in beliebigen Variationen enthalten. Die angeführten Erscheinungen führen notwendig zu dem Schlufs, dafs beim Auflösen eines Schwermetallsalzes der Protalbin- oder Lysalbinsäure in Alkali das Schwermetallsalz zwar in Form seines Hydroxyds, bzw. Oxyds, durch das Alkali verdrängt, **aber infolge einer spezifischen schützenden Wirkung der Eiweifsderivate nicht unl. abgeschieden wird, sondern kolloidal gel. bleibt.**

Zur Darst. von kolloidalem Silberoxyd aus **protalbinsaurem** Na löst man letzteres in der 10—15fachen Menge W. und giefst zu der h. Fl. so lange $AgNO_3$-Lsg., wie noch Fällung eintritt; der Nd. wird mit k. W. gewaschen, noch feucht mit W. zu einem Brei verrieben und bis zur völligen Lösung NaOH zugegeben. Man erhält so eine im auffallenden Licht undurchsichtige, bräunlich graue, scheinbar

milchig getrübte Fl., die aber im durchfallenden Licht in dünner Schicht vollkommen klar und durchsichtig ist und bräunliche Farbe besitzt. Bei längerem Stehen im Dunkeln geht die Farbe allmählich in ein tiefes Schwarzbraun über, ohne dafs sich ein Nd. bildet; man mufs annehmen, dafs in der frisch bereiteten alkal. Lsg. das Ag als kolloidales AgOH enthalten ist, das sich beim Stehen allmählich zu schwarzbraunem, kolloidalem Ag_2O anhydrisiert. — Durch Zusatz von NH_3 oder Essigsäure zu der kolloidalen Lsg. wird das Ag wieder in eine wasserlösliche, diffusible Verb. übergeführt.

Wird die durch Auflösen von protalbinsaurem Ag in der eben nötigen Menge NaOH gewonnene Fl. in überschüssigen A. eingetragen, so scheidet sich ein weifser, käsiger Nd. aus, der ein Gemisch von kolloidalem AgOH mit protalbinsaurem Na darstellt. Die derart gewonnenen Präparate bewahren ihre Löslichkeit in W. auch nach dem Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum und liefern Lsgg., die von der schwarzbraunen des kolloidalen Ag_2O durch ihre hellbräunliche Farbe unterschieden sind, man kann hieraus schliefsen, dafs auch das im Vakuum getrocknete Prod., welches eine bräunliche, amorphe, zerreibliche M. darstellt, im wesentlichen das feste Hydrosol des Ag-Hydroxyds enthält. Die Wasserlöslichkeit der Präparate bleibt sogar beim Erhitzen derselben im Vakuum auf 100° erhalten, doch scheint hierbei das Hydroxyd in Silberoxyd überzugehen. — Zur Darst. von Präparaten, welche kolloidales Silberoxyd enthalten, wird protalbinsaures Ag in überschüssiger NaOH gel. und diese Lsg. einer dreitägigen Dialyse unter täglich 1—2maliger Erneuerung des Aufsenwassers unterworfen, man erhält so eine tief schwarzbraune, undurchsichtige, in dünner Schicht aber vollkommen klare und durchsichtige, übrigens auch etwas kolloidales Silber enthaltende Fl., welche im Exsikkator bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne gebracht, schwarze, glänzende, spröde Lamellen liefert, die sich in W. in der Kälte langsam, in der Wärme rasch und reichlich lösen. — Präparate mit hohem Ag-Gehalt (26—63%) lassen sich, wie schon erwähnt, durch abwechselnden Zusatz von $AgNO_3$ und NaOH zu einer Lsg. von protalbinsaurem Na oder auch aus protalbinsaurem Na mit überschüssiger NaOH und der entsprechenden Menge $AgNO_3$ darstellen, die alkal. Lsg. wird dialysiert und entweder im Vakuum zur Trockne gebracht, wobei schwarzbraune, spröde, glänzende Lamellen resultieren, oder im Vakuum eingeengt und mit A. gefällt, das mit A. gefällte Präparat bildet nach dem Trocknen schwarzbraune, glänzende Körner mit muscheligem Bruch. — Wenn die Präparate durch lange dauernde Dialyse gegen W. alkaliarm geworden sind, so zeigen sie die Fähigkeit, sich auch in Alkohol zu lösen, bezw. durch diesen aus konz. wss. Lsg. nicht gefällt zu werden, ein geringer Zusatz von NaOH oder Soda genügt, um die Fällbarkeit durch A. wieder herzustellen.

Versetzt man lysalbinsaures Ag mit der zur Lsg. eben erforderlichen Menge NaOH, so erhält man eine Lsg., die in ihrem Verhalten vollkommen der alkal. Lsg. des protalbinsauren Ag gleicht; die frisch bereitete Lsg. liefert, mit A. gefällt, einen fast weifsen, allmählich bräunlich werdenden Nd., der nach dem Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur ein hellgraubraunes, in W. ll. Pulver darstellt, dessen Lsg. das Silber zum gröfsten Teil noch als Hydroxyd enthält. Bei 100° im Vakuum getrocknet behält das Prod. die Löslichkeit in W., doch geht die Farbe hierbei in dunkelbraun über. Zur Darst. von Präparaten, die kolloidales Ag_2O enthalten, verfährt man ebenso, wie es für Präparate aus protalbinsaurem Na beschrieben wurde, die durch Dialyse gereinigten, im Vakuum getrockneten Prodd. bilden spröde, fast schwarze Lamellen und Körner, die auch durch Erhitzen im Vakuum auf 100° und durch dreijährige Aufbewahrung ihre Wasserlöslichkeit nicht verlieren. Es wurden Präparate mit einem Ag-Gehalt von 20—73% dargestellt; das 73%ig. Prod. war erst nach einjähriger Aufbewahrung zum gröfseren Teil unl. geworden, auf Zusatz von etwas alkalihaltigem W. trat bei gelindem Erwärmen wieder fast vollständige Lsg. ein.

Die Präparate sind gegen Kochen ebenso beständig wie gegen das Gefrieren; durch Schütteln mit Tierkohle werden sie nicht entfärbt; weder wss. Legg. von Neutralsalzen, noch ätzende fixe Alkalien bewirken eine Ausscheidung des Kolloids. Weniger widerstandsfähig sind sie gegen $(NH_4)_2S$; Präparate mit einem Ag-Gehalt bis zu 25—30% bleiben in wss. Lsg. bei Zusatz von $(NH_4)_2S$ klar, lassen aber Ag_2S ausfallen, wenn man konz. NaOH hinzufügt; Präparate von höherem Ag-Gehalt werden auch ohne Zusatz von Ätznatron durch $(NH_4)_2S$ gefällt. Auch durch Hydrazinhydrat wird aus Legg. hochprozentiger Präparate unl. Ag ausgeschieden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2206—18. 21/6. Erlangen. Pharm. chem. Inst. der Univ.)

HENLE.

C. Paal, *Über kolloidales Silber.* Wenn man eine aus $AgNO_3$ und protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Na unter Zusatz von überschüssiger NaOH gewonnene Lsg. von kolloidalem Silberoxyd auf dem Wasserbade erwärmt, so erfolgt auf Kosten der organischen Substanzen Reduktion des kolloidalen Silberoxyds zu kolloidalem Silber; die Legg. nehmen eine gelbbraune Farbe an und hinterlassen, durch Dialyse gereinigt und eingedampft, wasserlösliche Produkte, die durch grofse, freilich mit steigendem Ag-Gehalt abnehmende Beständigkeit ausgezeichnet sind; dieselben zeigen in festem Zustand lebhaften, stahlblauen bis grünlichblauen Metallglanz, die silberärmeren Substanzen schwarze bis graphitgraue Farbe. Versetzt man die das kolloidale Ag enthaltenden Legg. mit verd. SS., so wird alles Ag in Gestalt eines feinflockigen Nd. gefällt, der sich nicht in W. und A., wohl aber in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit der ursprünglichen Farbe löst; der Nd. enthält kolloidales Ag gemischt mit organischen Substanzen, welch letztere als Oxydationsprodd. der Protalbinsäure und Lysalbinsäure anzusehen sind. Die Ndd. zeigen hohen Silbergehalt und verwandeln sich beim Trocknen in metallisch glänzende, graublau bis hellgrünlichblau gefärbte Massen, die auch in trocknem Zustand ihre Löslichkeit in Alkalien bewahren. Die alkal. Legg. können von überschüssigem Alkali durch Dialyse befreit und durch Eindunsten wieder in wasserlöslicher Form gewonnen werden.

Aus protalbinsaurem Na wurden tiefschwarzbraun bis dunkelstahlblau gefärbte, 15—63% Ag enthaltende Präparate dargestellt, welche teils als grobkörniges Pulver, teils als Körner und Blättchen von lebhaftem Metallglanz gewonnen wurden. Durch Lösen der Präparate in W. und Ausfällen mit verd. SS. resultierten entsprechend silberreichere, 20—73%ige Prodd., die sich als unl. in W., dagegen als l. in ätzenden und kohlensauren Alkalien erwiesen und die Alkalilöslichkeit auch durch Erhitzen im Vakuum auf 100° nicht einbüfsten. Wiederholtes Lösen in Alkali und Wiederausfällen mit S. verursacht Umwandlung des Ag in die unl. Modifikation, ebenso wirkt Erwärmen mit Legg. von NaCl, sekundärem Na-Phosphat, $CaCl_2$ und mit konz. Legg. von $(NH_4)_2S$. — Aus lysalbinsaurem Na wurden in entsprechender Weise Präparate mit einem Ag-Gehalt von 27—93% dargestellt, dieselben verhalten sich den aus protalbinsaurem Na gewonnenen Prodd. vollkommen analog, nur zeigte sich bei den hochprozentigen Präparaten eine geringere Haltbarkeit, demzufolge ihre Löslichkeit nach Ablauf von zwei Jahren oder nach dem Erhitzen auf 100° im Vakuum nur noch teilweise erhalten war. Ein durch Ausfällen einer wss., kolloidales Ag enthaltenden Lsg. mit Essigsäure gewonnenes, wasserunlösliches, aber alkalilösliches Prod. wurde durch Lösen in verd. NaOH, Dialyse und Eindunsten im Vakuum wieder wasserlöslich gemacht, das resultierende metallglänzende, graue Pulver zeigte sich relativ empfindlich gegen Elektrolyte, doch läfst sich die Beständigkeit eines derartig dargestellten Präparats durch Zusatz geringer Mengen lysalbinsauren Natriums erheblich erhöhen. Von dem käuflichen kolloidalen Ag (Callargol) sind die aus Protalbin- oder Lysalbinsäure zu gewinnenden Präparate wesentlich durch ihre grofse Beständigkeit gegen Alkalien und SS., durch Indifferenz gegen den galvanischen

Strom und durch große Wasserlöslichkeit unterschieden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2224—36. 21/6. Erlangen. Pharm.-chem. Institut der Univ.) HENLE.

W. Marckwald, *Über das radioaktive Wismut (Polonium)*. Zu der viel umstrittenen Frage nach der chemischen Natur des *Poloniums* hat sich GIESEL (AHRENS' Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge **7**. 1) kürzlich dahin geäufsert, dafs im Polonium wahrscheinlich nichts anderes als induziert aktives Wismut vorliegt, und P. u. S. CURIE (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 85; C. **1902**. I. 514) sagen: „Le polonium est une espèce de bismuth actif; il n'a pas encore été prouvé qu'il contienne un élément nouveau". — Der Vf. ging von folgender Überlegung aus: Wenn in dem radioaktiven Wismut neben gewöhnlichem Wismut noch ein anderes, radioaktives Metall vorhanden wäre, so müfste, selbst wenn die beiden Elemente sich chemisch sehr ähnlich verhielten, doch eine Potentialdifferenz nachweisbar sein, welche sich bei der Elektrolyse der Lsgg. dann in dem Sinne bemerkbar machen würde, dafs in dem zuerst ausgeschiedenen Metall entweder der aktive oder der inaktive Bestandteil angereichert erscheint. — Der Vers. ergab, dafs das aus einer Lsg. von radioaktivem Wismut zuerst abgeschiedene Metall wesentlich stärker aktiv war, als das Ausgangsmaterial. — Als nunmehr in die salzsaure Lsg. ein Wismutstäbchen eingestellt wurde, überzog sich dasselbe schnell mit einem feinen, schwarzen Anflug, und nach mehreren Tagen war das in Lsg. gebliebene Salz fast inaktiv geworden. Der schwarze Nd. (nahezu 5 mg aus 8 g aktivem BiOCl) liefs sich leicht abschaben; er war äufserst stark aktiv u. entlud das Mikroskop selbst auf 1 dcm Entfernung momentan; auch ein Guttaperchastab, der mit einem Fuchsschwanz kräftig gerieben war, wurde bei der blofsen Annäherung des Präparates sofort gänzlich entladen. Als der etwas chlorhaltige Nd. erhitzt wurde, verflüchtigte sich ein Teil, und der Rest schmolz zu einem weifsen, blanken, äufserst spröden Metallkörnchen zusammen. Obwohl dieses die charakteristischen Rkk. des Bi zeigte, kann es sich doch nicht um dieses Element handeln, denn es würde dem Gesetz von der Erhaltung der Energie widersprechen, dafs ein Metall sich selbst aus seiner Lsg. abscheidet. — Die von dem aktiven Metall und seinen Salzen ausgesandten Strahlen unterscheiden sich dadurch charakteristisch von den Radiumstrahlen, dafs sie Hindernisse — nicht einmal eine Schicht Filtrierpapier — nicht zu durchdringen vermögen. — Der Vf. hat sein Präparat aus den Rückständen einer mit konz. Schwefelsäure aufgeschlossenen Joachimsthaler Pechblende gewonnen. Eine Tonne dieses Materials dürfte jedoch nicht mehr als 1 g Polonium enthalten. — Die Firma Dr. R. STHAMER in Hamburg beabsichtigt, mit dem aktiven Stoff dünn überzogene Wismutstäbchen in den Handel zu bringen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2285—88. 21/6. [7/6.*] II. Chem. Inst. der Univ. Berlin.) STELZNER.

C. Paal, *Über kolloidales Gold*. Werden wss. Lsgg. von protalbin- oder lysalbinsaurem Na mit Goldchloridlsg. versetzt, so entstehen gelbe, goldhaltige Ndd., von denen sich bei gewöhnlicher Temperatur nur der mit lysalbinsaurem Alkali entstandene auf Zusatz von NaOH wieder völlig löst, giebt man aber zu protalbin- oder lysalbinsaurem Salz erst überschüssige NaOH und dann Goldchlorid hinzu, so entsteht keine Fällung. Bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen, nehmen die alkal. Lsgg. die rubinrote Farbe des kolloidalen Goldes an, indem die in der Lsg. enthaltenen Au-Verbb. durch die organische Substanz zu kolloidalem Au reduziert werden. Zur Darst. von kolloidalem Gold aus protalbinsaurem Na erwärmt man letzteres mit $AuCl_3$ auf dem Wasserbade, dialysiert, konzentriert und trägt in das mehrfache Volum A. ein, es resultieren schwere, dunkelrote Flocken, die nach dem Trocknen im Vakuum eine glanzlose, braunviolette, zerreibliche M. bilden; die Wasserlöslichkeit der Substanz ging weder durch zweijähriges Aufbewahren, noch durch Erhitzen im

Vakuum auf 100° verloren. Die wss. Lsg. ist gegen Hydrazinhydrat u. metallisches Hg beständig, $(NH_4)_2S$ wirkt nur in grofsem Überschufs auf dieselbe ein; mit verd. Essigsäure versetzt, liefert sie einen dunklen Nd., der durch Auswaschen mit W. und A. und nachfolgendes Trocknen in Form von schmutzig violetten, zerreiblichen Stücken erhalten wurde, die sich nicht in W., wohl aber in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit roter Farbe lösten, durch Erhitzen der Substanz im Vakuum auf 100° wurde die Alkalilöslichkeit nicht beeinträchtigt.

Aus lysalbinsaurem Na wurden 28—93% Gold enthaltende Präparate dargestellt, dieselben werden aus wss. Lsg. durch verd. SS. wie die entsprechenden Ag-Präparate ausgefällt und liefern wasserunlösliche, aber alkalilösliche Prodd., die, in verd. NaOH gel. und von überschüssigem Alkali durch Dialyse befreit, wieder in wasserlösliche Präparate übergehen. An Beständigkeit und Haltbarkeit sind die Au-Präparate den im vorstehenden beschriebenen Präparaten von kolloidalem Ag noch überlegen. Die goldreichen Prodd. zeigen metallisches Aussehen und erinnern in mancher Hinsicht an den Goldpurpur, unterscheiden sich aber von diesem durch ihre gröfsere Beständigkeit, vor allem im trocknen Zustande. Die Präparate sind als Gemische von kolloidalem Au mit einem organischen Kolloid zu betrachten, das als Alkalisalz wasserlösliche, als freie S. wasserunlösliche, aber in Alkalien lösliche Prodd. hervorbringt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2236—44. 21/6. Erlangen. Pharm.-chem. Inst. der Univ.)

HENLE.

Organische Chemie.

Emil Fischer u. **Carl Harries**, *Über Vakuumdestillation.* Während ein Vakuum von 8—20 mm Hg mit den gewöhnlichen Wasserstrahlpumpen leicht erreicht wird, ist für die Verminderung des Drucks auf 1 mm und weniger eine BABO'sche Wasser-Quecksilberluftpumpe, eine KAHLBAUM'sche Quecksilberluftpumpe oder eine ähnliche Vorrichtung notwendig. Aber auch die letztgenannten Apparate versagen leicht den Dienst, sobald es sich um die Verarbeitung gröfserer Substanzmengen oder um die Dest. solcher Substanzen handelt, welche beim Sieden Gase oder leicht flüchtige Fll. abgeben. — Um jedoch die nach KRAFFT 70—105° betragende Erniedrigung der Kpp., welche sich durch Verminderung des Drucks von 15 mm bis auf das Vakuum des Kathodenlichts erzielen läfst, ausnützen zu können, haben die Vff. den in Fig. 8 abgebildeten App. zusammengestellt; derselbe ist charakterisiert durch die Verwendung einer sehr stark wirkenden mechanischen Luftpumpe, wie sie zum Evakuieren der Glühbirnen gebraucht wird, und die Kühlung einer Vorlage mittels fl. Luft. — Das Siedegefäfs *a*, auf dessen Boden sich einige Thonstückchen befinden, wird bei empfindlichen Substanzen in einem Ölbade erhitzt, dessen Temperatur gemessen wird. Das seitliche Ansatzrohr wird mit Glasperlen gefüllt und trägt ein Thermometer *t*, dessen Angaben allerdings wegen der aufserordentlichen Verdünnung der übergehenden Dämpfe nicht sehr zuverlässig sind. An den mit W., bezw. stark gekühlter $CaCl_2$-Lsg. gespeisten Kühler *b* schliefst sich der mit 4 Glashähnen versehene THORNE'sche Vorstofs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1327) *c*, welcher jederzeit die Auswechselung der Vorlage *d* gestattet, ohne dafs das Vakuum aufgehoben werden müfste. Die Vorlage *e*, in welcher die Kondensation aller leicht flüchtigen Dämpfe und Gase bewirkt wird, steht in einem DEWAR'schen Gefäfs *f*, welches mit fl. Luft *g* gefüllt ist. Bei starker Gasentw. ist eventuell eine zweite derartige Vorlage einzufügen. Der Glasapp. *k* hat 4 Hähne und bewirkt die Verbindung der Destillationsgefäfse mit der Pumpe und den Druckmefsapparaten *m* und *n*. Der Hahn *l* dient zum Einlassen von Luft; *m* ist ein gewöhnliches Hg-Manometer, *n* ein Volumometer nach MAC LEOD-KAHLBAUM, das zum Messen von Drucken unterhalb 1 mm dient. Die Kugel *q* fafst ca. 50 ccm, das Rohr *p* hat 8 mm Durchmesser im Lichten. Die Verbb. *h*

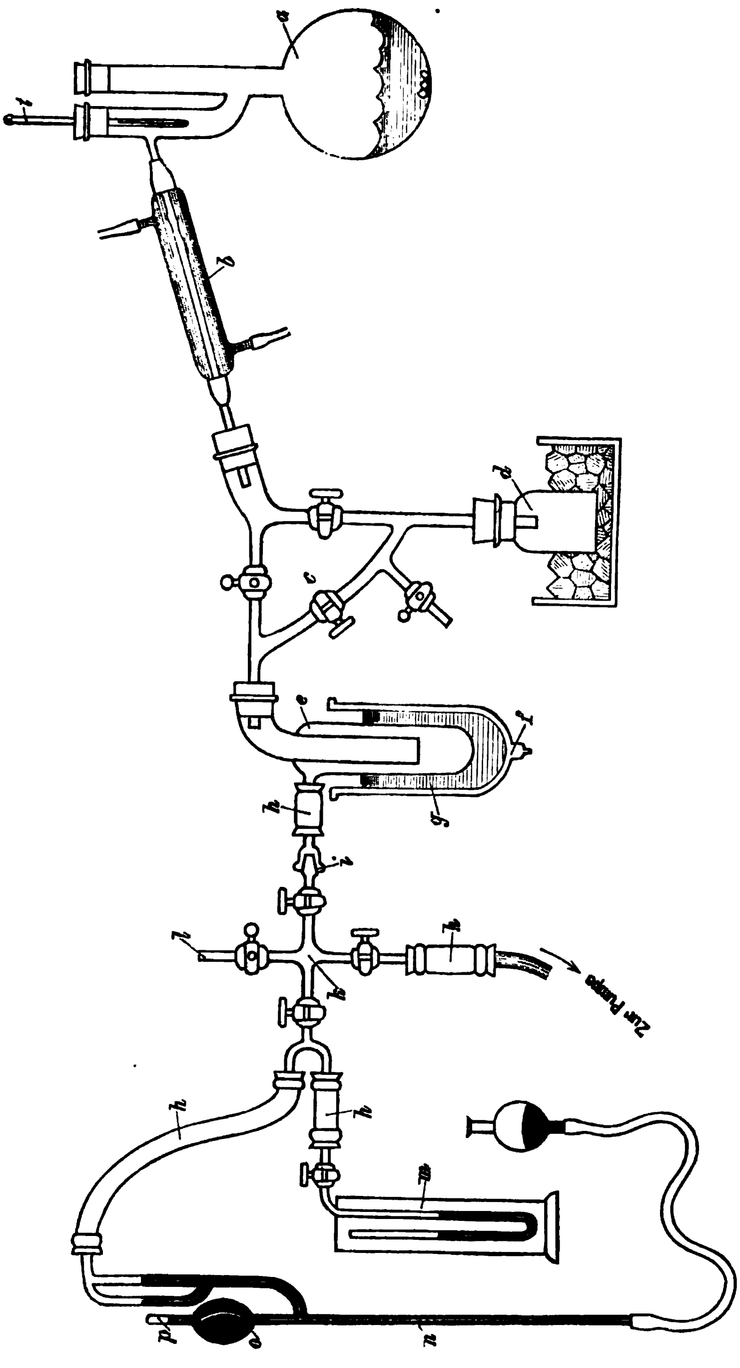


Fig. 8.

bestehen aus 4 mm weiten Gummischläuchen von 10 mm Wandstärke, die an die Glasröhren mittels Kupferdraht angeprefst sind. *i* ist ein Glasschliff; alle anderen Verschlüsse sind mit Gummistopfen hergestellt. Um möglichst vollständige Dichtung zu erzielen, werden die Berührungsstellen von Stopfen und Glas mit konz. Gummilsg. befeuchtet oder die Stopfen mit einer Mischung von Wollfett und Wachs eingefettet. — Mit Hilfe dieses App. erreicht man bei einem Destillationsgefäfs von 1 l Inhalt in etwa 10 Min. ein Vakuum von 0,2 mm. — Das neue Verf. hat bei der Fraktionierung der Gemische von Aminosäureestern, welche man bei der Hydrolyse von Proteïnstoffen erhält, gute Dienste geleistet. — Unter 0,25 mm Druck siedet *Ölsäure* bei 166°, *Glycerin* bei 143°, *Stearinsäure* bei 158—160° und *α-Methylglucosid* bei 200°; roher *Para-Kautschuk* ergab nur wenig *Isopren* und *Dipenten*, dagegen als Hauptprod. ein von 180—300° sd. Gemisch (Bouchardat destillierte 5 kg Kautschuk unter gewöhnlichem Druck und erhielt 250 g Isopren, C_5H_8, 2000 g Dipenten, $C_{10}H_{16}$, und 600 g Heveen, $C_{15}H_{24}$). — Das Verf. der Vff. scheint auch der industriellen Verwertung fähig zu sein; die fl. Luft, von der man allerdings nur wenig gebraucht, kann nötigenfalls durch ein Gemisch von festem CO_2 + Ä. ersetzt werden. — Die Glasteile des App. sind von R. Burger, Berlin, zu beziehen; die Pumpe (Preis ca. 900 Mark) wird, nebst dazu gehörigem Elektromotor, von Siemens & Halske, Charlottenburg, geliefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2158—63. 21/6. [30/5.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

Ch. Braillion, *Über die Explosion eines Petroläthers und einiger organischer Produkte.* Vf. hat ähnlich wie Kleemann (Chem.-Ztg. **26**. 385; C. **1902**. I. 1197) eine Explosion von Wollfettrückständen beobachtet. Schlämme, welche beim Waschen der Rohwolle und durch Ausfällung der Waschwässer mit Schwefelsäure erhalten worden waren, waren bei 110° getrocknet worden und sollten in einer Muffel verascht werden. Bei ca. 350° explodierten sie. Sie enthielten 53% Fett und 3,1% N., von Quecksilber nur sehr geringe Spuren. Die Explosion wurde organischen N.-Verbb. zugeschrieben. Bemerkenswert ist, dafs bei mehreren Hundert Verss., die unter denselben Bedingungen wiederholt wurden, nur zweimal eine Explosion eintrat.

Bei der Dest. von PAe. aus einem Ölbade trat in einem Falle bei 78°, Ölbadtemperatur 103°, eine heftige Explosion ein unter B. schwerer dicker Dämpfe, die etwas braun gefärbt waren und sauer reagierten, aber nicht brennbar waren. (Chem.-Ztg. **26**. 555. 18/6. Roubaix.) Woy.

A. Archetti, *Beitrag zum Studium der Wirkungen des Lichtes.* Chlf. reduziert bekanntlich beim Erwärmen Fehling'sche Lsg. Das Licht kann hier die Wärme ersetzen. Setzt man ein Gemisch von *Chloroform* und Fehling'scher Lsg. einen Tag lang dem diffusen Licht aus, so tritt Reduktion ein, während die gleiche Lsg. im Dunklen nicht reagiert. Wird eine Mischung von Sublimatlsg. und reinem, keine reduzierende Substanz enthaltenden *Glycerin* dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, so schlägt sich schon nach 2 Stunden Calomel nieder. Die Fl. reagiert sauer und reduziert das Crismer'sche Aldehydreagens. Vermutlich wird Glycerin in Glycerol verwandelt:

$$C_3H_8O_3 + 2HgCl_2 = CH_2OH \cdot CHOH \cdot COH + Hg_2Cl_2 + 2HCl.$$

Bei weiterer Einw. des Lichtes verwandelt sich das Calomel in metallisches Quecksilber. Ebenso tritt Reduktion ein zwischen Glycerin und Eisenchlorid. Nach solcher Umwandlung nimmt das Glycerin die Fähigkeit an, das durch KOH gefällte Eisenoxyd zu lösen, wenn Lauge im Überschufs zugesetzt wird, scheint also in ein Kohlehydrat überzugehen. (Chem.-Ztg. **26**. 555. 18/6. Pavia.) Woy.

W. Böttger und **A. Kötz**, *Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Chloralhydrat*

und Alkali. Durch die Unters. wird die Aufklärung der von REICHER über die Ordnung der Umsetzung zwischen Chloralhydrat und Alkali unter B. von Chloroform und Formiat beobachteten Unbestimmtheiten bezweckt. Es wurde zunächst der Einfluſs des Alkalis und des Chloralhydrats durch symmetrische Veränderung der Anfangskonzentrationen ermittelt. Dabei ergab sich, daſs eine Steigerung der Konzentration des Alkalis über die dem Chloralhydrat äquivalente Konzentration eine erhebliche Zunahme, eine Steigerung der Konzentration des Chloralhydrats dagegen eine Abnahme der Geschwindigkeit bewirkt. Ferner wurde *n*, die Zahl der an der Rk. beteiligten Verbindungsgewichte für verschiedene Konzentrationsverhältnisse und die Beziehung zwischen den Zeiten gleicher relativer Umsetzung und den entsprechenden Konzentrationen (Prinzip von OSTWALD) ermittelt. Das Ergebnis dieser Verss. ist, daſs die Rk. mit überwiegender Anfangskonzentration des Alkalis einen bimolekularen Charakter, bei Überschuſs von Chloralhydrat dagegen einen monomolekularen Charakter annimmt. Die Vff. deuten diese Verhältnisse durch die Annahme, daſs die Rk. mit Hydroxylion nicht nur das unveränderte Chloralhydrat betrifft, sondern daſs das gleichfalls (und zwar wohl rascher) entstehende Chloralhydration (Chloralhydrat hat den Charakter einer schwachen S.) nach dem Schema:

$$CCl_3 \cdot CO_2H_2' = CHCl_3 + HCO_2'$$

— also monomolekular — zerfallen kann. Eine quantitative Prüfung dieser Annahme ist durch eine Nebenrk., die bei einem Überschuſs von Chloralhydrat in die Erscheinung tritt, sehr erschwert. Die Nebenrk. besteht in der B. von Chlorion, jedoch nicht infolge weiterer Zers. des gebildeten Chlf., sondern vermutlich nach dem (oder einem ähnlichen) Schema:

$$CCl_3 \cdot CO_2H_2 + OH' = CCl_2OH \cdot CO_2H_2 + Cl'.$$

Diese Annahme wird noch durch die weitere Beobachtung gestützt, daſs auch in einer wss. Lsg. von Chloralhydrat eine freiwillige B. von Chlorion u. Wasserstoffion eintritt, wenn die Lsg. mit Platin in Berührung kommt. Von den verschiedenen Verteilungszuständen des Platins ist Platinmohr nach den bisherigen Erfahrungen die wirksamste. Die Verss. zur Ermittelung des Verhältnisses zwischen dem gebildeten Chlor- und Wasserstoffion wurden mit *Na-Trichloracetat* angestellt und ergaben ein noch unbestimmtes Resultat. Ein Zusatz der Reaktionsprodd., z. B. von HCl, verlangsamt die Umsetzung.

Qualitativ lieſs sich eine Beschleunigung der „Hydrolyse" durch Platin auch bei Nitrobenzoësäure und bei verschiedenen halogensubstituierten Benzoësäuren, ferner bei Dibrombernsteinsäure und in sehr deutlicher Weise auch beim *Chloroform* nachweisen. Wie weit es sich bei diesen Vorgängen um eine gleichzeitig stattfindende Chlorsubstitution durch Wasserstoff, der von dem Platin okkludiert wäre, handelt, lieſs sich bisher noch nicht feststellen. Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. (J. pr. Chem. **65**. 481—99. [März.] Leipzig und Göttingen.) BÖTTGER.

L. Francesconi u. **A. Milesi**, *Über die Bildung von Acetoxim.* Im Anschluſs an die Unterss. von PRATI (Gaz. chim. ital. **24**. II. 310; C. **95**. I. 24) haben Vff. zu bestimmen gesucht, welchen Einfluſs SS., wie HCl, HNO_3, H_2SO_4 und $C_2H_4O_2$ auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Oxime gemäſs der Gleichung:

$$(CH_3)_2CNOH + HCl + H_2O = (CH_3)_2CO + HCl \cdot NH_3O$$

ausüben, u. wie diese Rk. sich gegen Temperaturänderungen verhält. Zu den Verss. wurden Lsgg. des Acetoxims in äquivalenten Mengen z. B. mit HCl gemischt u. aus dem Gemisch in einem bestimmten Teile die unveränderte S. schnell mittels Natriumcarbonat u. Methylorange (bei Ggw. von Essigsäure mittels KOH u. Phenolphtaleïn) titrimetrisch bestimmt. Es ergab sich, daſs die zuerst sehr rasch verlaufende Rk.

nach etwa einer Stunde einen Gleichgewichtszustand erreicht, der unabhängig von der Natur der angewandten S. ist und etwa der Gleichung entspricht:

Ketoxim ($^2/_3$) + Säure ($^2/_3$) + W. = Aceton ($^1/_3$) + Hydroxylaminchlorhydrat ($^1/_3$).

Die Angaben von PRATI stehen damit in Widerspruch, doch liegt höchst wahrscheinlich nur ein Rechenfehler von PRATI vor, da seine Zahlen, vielleicht von ihm fälschlich auf 100 statt auf 50 ccm bezogen, mit 2 multipliziert gut mit den von den Vff. gefundenen Zahlen übereinstimmen. Allerdings läfst sich besser, als die von PRATI studierte B. des Acetoxims aus Aceton und Hydroxylaminchlorhydrat, seine Zers. in diese Komponenten verfolgen, auf die Vff. daher auch ihre Unters. beschränkten. Störende Rkk. wie die B. eines Salzes von Acetoxim und die Hydrolyse der Hydroxylaminsalze treten dabei nicht auf. Überhaupt hielt sich der Gleichgewichtszustand meist sehr stabil auch bei höherer Temperatur. Wenn jedoch der Gleichgewichtszustand noch unvollständig ist, begünstigt die Wärme die Zers. des Oxims. (Gaz. chim. ital. **32**. I. 425—36. 12/6. [6/2.] Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

C. Mannich, *Zur Kenntnis des Nonylmethylketons, des Heptylmethylketons und der zugehörigen sekundären Alkohole* (vergl. THOMS, Ber. Dtsch. pharm. Ges. **11**. 3; C. **1901**. I. 524). Durch Reduktion lassen sich das Nonyl- und Heptylmethylketon des Rautenöls zum *Nonylmethylcarbinol*, $C_9H_{19}\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (Kp_{14}. 120°), u. *Heptylmethylcarbinol*, $C_7H_{15}\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (Kp_{10}. 87,5°), reduzieren. — Derivate des Nonylmethylcarbinols: Acetylverb., Kp_{42}. 147—149°. — Benzoylverb., Kp_{15}. 197,5—200°. — Phenylcarbaminat, F. 36,5—37°. — Oxalat, F. 34,5°. — Schwefelsäure wandelt die Carbinole fast ausschliefslich in die zugehörigen Alkylene um: *2-Undecylen*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot C_8H_{17}$ (Kp. 192—193°), und *2-Nonylen*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_{13}$ (Kp. 147 bis 148°). — Aufser dem Undecylen konnte aus dem Nonylmethylcarbinol durch Wasserentziehung auch der *2-Undekanoläther*, $[CH_3\cdot CH(C_9H_{19})]_2O$ (gelbliche Fl., Kp_{18}. 198 bis 200°), gewonnen werden. — Das *2-Undecylendibromid*, $CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_8H_{17}$ (Fl.; Kp_9. 145—146°), wird von Kalihydrat in *2-Undekin*, $CH_3\cdot C:C\cdot C_8H_{17}$, übergeführt; unangenehm riechende Fl.; Kp_{10}. 81,5°; Kp_{760}. 199—201°. — *2,3-Undekandiol*, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_8H_{17}$, aus dem Dibromid u. Ag-Acetat; fettartige Krystalle; F. 51—53°. — Sehr energische Reduktion der Oxime des Nonyl- u. Heptylmethylketons ergab *2-Undecylamin*, $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot C_9H_{19}$ (Kp_{20}. 113—114°), bezw. *2-Nonylamin*, $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot C_7H_{15}$ (Kp_{11}. 69—70°). — Beim Einleiten von HCl-Gas in Nonylmethylketon bildet sich eine *Verbindung* $C_{22}H_{43}OCl$, welche bei der Dest. im Vakuum in ein *Keton* $C_{22}H_{42}O$ = $CH_3\cdot C(C_9H_{19}):CH\cdot CO\cdot C_9H_{19}$ (Kp_{10}. 214—216°) übergeht, das von 10°/₀ig. Schwefelsäure nicht verändert, von 60°/₀iger S. in Nonylmethylketon zurückverwandelt wird. — Pikrat der *Aminoguanidinverbindung des Ketons* $C_{22}H_{42}O$, $C_{29}H_{49}O_7N_7$. Krystalle, F. 125—126°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2144—46. 21/6. [3/6.] Pharm.-chem. Lab. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

N. Zelinsky, *Über das Verhalten von Diketonen zu magnesiumorganischen Verbindungen.* (Mitbearbeitet von **A. Georgobiani**.) Als eine äth. Lsg. von *Diacetyl*, $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$, zu einer äth. Magnesiummethyljodidlsg. unter Kühlung langsam hinzugefügt wurde, schied sich eine krystallinische Doppelverb. ab, welche bei der Zerlegung mit etwas Essigsäure enthaltendem Eiswasser in guter Ausbeute *Pinakon*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot(HO)C(CH_3)_2$, ergab. — *Acetylaceton*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, lieferte dagegen nur geringe Mengen einer glykolähnlichen Verb. der Zus. $C_7H_{16}O_2$ (?) vom Kp_{16}. 100—102°; für den abweichenden Verlauf der Rk. giebt vielleicht die Auffassung dieses Diketons als Pseudoketon (Enol) eine Erklärung. — *Acetonylaceton*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, reagiert mit $Mg(CH_3)J$ glatt unter B. von *Dimethyl-2,5-hexandiol-2,5*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot(HO)C(CH_3)_2$. Prismen aus Essigester; F. 92—93°; ll. in AA., Chlf., h. Bzl.; die sich aus der Benzol- oder Toluollsg. ab-

scheidenden Krystalle erteilen der Lsg. eine grünlichviolette Fluorescenz. — Mit HBr in Eg. liefert der Glykol das *Dimethyl-2,5-dibrom-2,5-hexan*, $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3)_2$; Prismen aus PAe.; F. 71—72°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2138 bis 2140. 21/6. [30/5.] Lab. f. organ. u. analyt. Chemie d. Univ. Moskau.) STELZNER.

Alexander Smith u. H. N. Mc Coy, *Notizen über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf einige 1,4-Diketone.* Aus *Acetonylaceton* und *Hydrazin* hat TH. GRAY (J. Chem. Soc. London **79**. 682; C. **1901**. II. 188) die *Verbindungen* $C_{12}H_{20}N_4$ und $C_{12}H_{24}N_6$ gewonnen. Die Vff. erhielten mit überschüssigem Hydrazin die letztere, bei 130—132° schm. Substanz; sie beobachteten, daſs beim Einleiten von CO_2 in die alkoh. Lsg. derselben $^1/_3$ des Hydrazins als Carbonat ausgefällt wird und beim Eindampfen und Destillieren des Filtrats das dimolekulare Monohydrazon, $C_{12}H_{20}N_4$, entsteht. — Das *Acetonylacetonbisphenylhydrazon*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ (F. 120°), verharzt — entgegen den Angaben von PAAL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 60) und SMITH (LIEBIG's Ann. **289**. 311) — in reinem Zustande nicht, sondern färbt sich innerhalb 18 Monaten nur oberflächlich gelb. — Durch Kochen mit Oxalsäure in Alkohol geht es in *N-Anilino-α,α'-dimethylpyrrol*,

HC————————CH
$CH_3 \cdot C—N(NH \cdot C_6H_5)—C \cdot CH_3$ (KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1568; **22**. 170),

über. — Fügt man zu einer Lsg. von 5 g Phenylhydrazin und 5,3 g Acetonylaceton in 50 g absol. A. 0,8 ccm konz. Salzsäure, so scheiden sich in 4—6 Stdn. prismatische, in Bzl. ll., in A. zl. Krystalle vom F. 175,5° ab, welche ein *dimolekulares Acetonylacetonmonophenylhydrazon*, $(C_{12}H_{14}N_2)_2$, sind. Die gleiche, schwach basische Substanz bildet sich auch beim Zufügen von einigen Tropfen konz. Salzsäure zu einer alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen des Bisphenylhydrazons vom F. 120° u. Acetonylaceton. Durch $^1/_2$-stündige Einw. k. konz. Salzsäure geht sie in ein *isomeres dimolekulares Acetonylacetonmonophenylhydrazon*, $(C_{12}H_{14}N_2)_2$, über; rechteckige Tafeln aus 95 Tln. sd. A.; F. 188°; mäſsig l. in konz. Salzsäure. — Zur Prüfung der allgemeineren Gültigkeit der SMITH'schen Regel (J. Chem. Soc. London **57**. 648; LIEBIG's Ann. **289**. 310), daſs aus 1,4-Diketonen und unsymm. Hydrazinen (gelbe) Pyridazine, aus 1,4-Diketonen u. symm. Hydrazinen dagegen (farblose) Hydrazone entstehen, wurde das aus Benzoin u. β-Acetonaphton mittels K-Cyanid erhältliche *Desyl-β-acetonaphton*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$ (Amer. Chem. J. **22**. 252), mit Phenylhydrazin

in Eg. erwärmt. Das so gewonnene *Pyridazin* $C_6H_5 \cdot C$————HC
$C_6H_5 \cdot C—NH—N(C_6H_5)$ $>C \cdot C_{10}H_7$

fiel auf Zusatz von A. zu seiner Lsg. in k. Bzl. in hellgelben Nadeln vom F. 192° aus, die in Bzl. ll., in Eg. und A. wl. waren. — Das Desyl-α-acetonaphton reagierte mit Phenylhydrazin überhaupt nicht; ebensowenig gelang es, aus Propionylisodurol, Desylacetomesiton, Aceto-, Benzoyl- und Dibenzoylmesitylen mit Phenylhydrazin Kondensationsprodd. zu erzielen. Eine o-ständige Methylgruppe scheint demnach nicht nur die benachbarte, sondern auch eine zweite, entfernter stehende Carbonylgruppe vor dem Angriff chemischer Agenzien schützen zu können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2169—71. 21/6. [3/6.] Kent Chem. Lab. of the Univ. Chicago.) STELZNER.

G. Ponzio u. V. Borelli, *Umwandlung der Ketone in α-Diketone. II. Propionylbutyryl.* FAWORSKI und DESBOUT (J. pr. Chem. [2] **51**. 558; C. **95**. II. 285) beschrieben als *Propionylbutyryldioxim*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NOH) \cdot C(NOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, einen Körper, farblose Blättchen, F. 129°, während diese Verb. nach FILETI und PONZIO (Gaz. chim. ital. **27**. I. 255; C. **97**. I. 972) bei 167—168° schm. Bei einer Nachprüfung bestätigte sich der von den letztgenannten Forschern beschriebene Körper, F. 167—168°, als das Propionylbutyryldioxim, dagegen ist das niedriger schm.

Prod. offenbar noch nicht rein gewesen, da Faworski und Desbout es nur aus A. umkrystallisierten, während zur vollständigen Reinigung der Dioxime von α-Diketonen ein Umkrystallisieren oder wenigstens Waschen mit Bzl. erforderlich ist.

Experimenteller Teil. Bei der Oxydation von *Dipropylketon*, $CH_3(CH_2)_2\cdot CO(CH_2)_2CH_3$, mit HNO_3 entsteht neben *Isonitrosodipropylketon*, $CH_3CH_2C(NOH)\cdot CO(CH_2)_2CH_3$, in der früher angegebenen Weise (vergl. auch Gaz. chim. ital. **25**. I. 233; J. pr. Chem. [2] **51**. 498; C. **95**. II. 24) das *Propionylbutyryl*, $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, gelbliche Fl. von diacetylähnlichem Geruch, leichter als W., Kp_{753}. 147°; mit Wasserdampf leicht flüchtig. Dasselbe giebt in alkoh. Lsg. beim halbstündigen Erhitzen mit Phenylhydrazinacetat auf dem Wasserbade das *Propionylbutyryl α-hydrazon*, $CH_3\cdot CH_2\cdot C(N_2HC_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, aus wss. A. strohgelbe Prismen, F. 91,5°, l. in den üblichen Solvenzien (aufser in PAe.) auch in der Kälte; seine Konstitution als α-Hydrazon folgt aus Analogie mit den Beobachtungen von Pechmann u. Otto (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2115) bei anderen α-Diketonen. Mit überschüssigem Phenylhydrazin erhitzt, geht das Hydrazon in das direkt aus dem Diketon von Fileti und Ponzio (l. c.) erhaltene *Osazon*, $C_{19}H_{24}N_4$, glänzende, gelbe Blättchen, F. 108°, über. Das durch Einw. von HNO_2 (Amylnitrit und HCl) aus Dipropylketon nach dem Verf. von Claisen und Manasse (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 526) und durch Dest. im Vakuum rein erhaltene *Isonitrosodipropylketon* $CH_3\cdot CH_2\cdot C(NOH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, farblose, dichte Fl., unl. in W., Kp_{60}. 145°, giebt in überschüssiger NaOH-Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat das *Propionylbutyryldioxim*, $C_7H_{14}O_2N_2$, nach dem Waschen mit Bzl. und Umkrystallisieren aus wss. A. weifse, glänzende Blättchen, F. 167,5°, die beim einstündigen Erhitzen im Ölbade auf 135° mit überschüssigem Phenylhydrazin das bereits beschriebene Propionylbutyrylosazon, F. 108°, liefern. Die Konstitution des Isonitrosodipropylketons folgt daraus, dafs dasselbe in äther. Lsg. mit N_2O_4 nach der Methode von Ponzio (l. c.) *Dinitropropan*, identifiziert durch sein Kaliumsalz, $C_3H_5KN_2O_4$, bildet. — Bei kurzem Erhitzen äquimolekularer Mengen von Isonitrosodipropylketon mit Phenylhydrazinacetat in alkoh. Lsgg. entsteht das *Propionylbutyryl-β-α-hydrazoxim*, $CH_3\cdot CH_2\cdot C(NOH)\cdot C(N_2HC_6H_5)CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, aus verd. A. fast weifse Prismen, F. 135°, l. in A. u. Ä., wl. in PAe. (Gaz. chim. ital. **32**. I. 419—24. 12/6. [Januar.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) Roth.

Teodor Åkerberg, *Über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Zersetzung von Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure. Ein Beitrag zum Studium der elektrolytischen Reaktionsgeschwindigkeit bei einem sekundären Prozesse.* Siegrist (Z. anorg. Ch. **26**. 273; C. **1901**. I. 810) hat festgestellt, dafs bei der Elektrolyse von Mischungen von H_2SO_4 u. $CuSO_4$ mit konstanter Stromstärke ein allmählicher Übergang der in der Zeiteinheit ausgefällten Menge Cu in das Schema einer gewöhnlichen monomolekularen Rk. stattfindet. Um zu ermitteln, ob dieser Kurvenverlauf eine spezielle Eigentümlichkeit der sauren Kupferlösung ist, oder ob er im allgemeinen auch bei anderen Elektrolyten unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen stattfinde, hat Vf. die Erscheinung der elektrolytischen Reaktionsgeschwindigkeit an der Zerlegung von sauren Oxalsäurelsgg. studiert.

Bei der Elektrolyse von *Oxalsäure* in Schwefelsäurelösung mit blanken Platinelektroden wird die Oxalsäure nur in sehr geringen, kaum wahrnehmbaren Mengen gespalten. Bei Anwendung platinierter Anoden dagegen wird die Oxalsäure zerlegt. Hieraus läfst sich der Schlufs ziehen, dafs die Rk. ein sekundärer Vorgang ist, d. h. dafs die Oxalsäurezers. eine rein chemische Wirkung des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs ist. Die Rk. kann je nach der Konzentration nach zwei Gesetzen erfolgen. Ist der Gehalt an Oxalsäure grofs, so geschieht die Zers. annähernd nach Faraday's Gesetz, unter gewissen günstigen Bedingungen — bei niedrigerer Strom-

dichte und höherer Temperatur — vollständig nach demselben. Hat aber die Lsg. eine gewisse Verdünnung erreicht, so erfolgt die Elektrolyse nach dem monomolekularen Gesetz:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x).$$

Zwischen beiden Grenzen findet ein ziemlich scharfer Übergangspunkt statt. Der Übergangspunkt ist von der Stromdichte abhängig in der Weise, dafs bei geringerer Stromdichte das monomolekulare Gesetz später eintritt. Da die Rk. monomolekular ist, kann der Sauerstoff nicht als Molekül O_2, sondern mufs als Atom O reagieren. Die Rk. folgt also dem Schema:

$$HOOC\cdot COOH + O \longrightarrow 2CO_2 + H_2O.$$

Die Konstante k ist von der Stromdichte unabhängig. Auch daraus läfst sich schliefsen, dafs die Rk. sekundärer und chemischer Natur ist. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ändert sich innerhalb der Grenzen 15—55° ungefähr proportional der Temperatur. (Z. anorg. Ch. **31**. 161—90. 10/6. [8/3.] Elektrochem. Lab. d. eidg. Polytechnikums. Zürich.) ALEXANDER.

G. Chavanne, *Brenzschleimsäure und Isobrenzschleimsäure. Einwirkung von Phosphorperchlorid und Phosphorylchlorid.* Brenzschleimsäure liefert bei der Einw. von PCl_5 mit oder ohne Lösungsmittel *Brenzschleimsäurechlorid*, stark lichtbrechende Prismen, F. etwa 0°, Kp. 170°. Dagegen entsteht bei der Einw. von 20 g PCl_5 auf eine Lsg. von 45 g Isobrenzschleimsäure in Chlf. oder Ä kein Säurechlorid, sondern *Triisopyromucylphosphat*, $PO(OC_5H_3O_2)_3$, stark lichtbrechende Prismen, aus Chlf. oder wasserfreiem Essigäther, F. 138°, unl. in W. und Ä., l. in Chlf., Bzl., Eg. und Essigäther. Die gleiche Verb. bildet sich bei der Einw. von 1 Mol. Phosphorylchlorid auf 3 Mol. wasserfreien isobrenzschleimsauren Natriums in Ggw. von Chlf. Durch k. W. wird der Körper langsam, durch sd. W. rasch in je 1 Mol. Isobrenzschleimsäure und *Diisopyromucylphosphat*, $OH\cdot PO(OC_5H_3O_2)_2$, verseift. Letztere Verb. krystallisiert aus wasserhaltigem Essigäther oder Aceton mit 1 Mol. Krystallwasser, F. 110—112°, aus wasserfreiem Essigäther ohne Krystallwasser, F. 154°, verliert sein Krystallwasser unter teilweiser Zers. im Vakuum bei 70° und ist l. in W. und den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ä. Das Diisopyromucylphosphat reagiert gegen Methylorange sauer; die 10%ig. wss., mit KOH neutralisierte Lsg. giebt mit $AgNO_3$ einen weifsen, sich rasch zers. Nd., mit Bleiacetat und Wismutnitrat weifse, in HNO_3 l. Fällungen. Durch kurzes Erhitzen mit n. H_2SO_4 wird das Diisopyromucylphosphat in Isobrenzschleimsäure und *Monoisopyromucylphosphat*, $(OH)_2PO(OC_5H_3O_2)$, verseift. — Die Isobrenzschleimsäure ist also nicht, wie die Brenzschleimsäure, eine wirkliche S., sondern besitzt vielmehr die Eigenschaften eines Körpers mit Phenol- oder Enolfunktion. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1439—41. [16/6.*].) DÜSTERBEHN.

E. Schulze und **E. Winterstein**, *Beiträge zur Kenntnis einiger aus Pflanzen dargestellten Aminosäuren.* Die aus aus den etiolierten Keimpflanzen von Lupinus extrahierte *Aminovaleriansäure* hat ungefähr dieselbe spezifische Drehung und zeigt ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, wie die von E. FISCHER aus Caseïn durch HCl-Spaltung dargestellte Aminovaleriansäure. Hinsichtlich der FF. der Phenylisocyanatverbb. und der zugehörigen Phenylhydantoine bestehen zwar Unterschiede zwischen den Präparaten verschiedener Herkunft; doch genügen diese Unterschiede nicht, um die Identität der Präparate in Frage zu stellen. — Das aus Vicia sativa und Lupinus albus gewonnene *Leucin* besitzt gleichfalls dieselbe spezifische Drehung und Löslichkeit, wie durch Zers. von Leim hergestelltes Leucin. $[\alpha]_D^{16}$ von Leucin

in 24%iger Salzsäure = +18,9°. — Ebenso ist auch das Verhalten von *Phenylalanin*präparaten, die aus Lupinenkeimlingen stammen, ungefähr das gleiche, wie jenes von Prodd., welche durch Zers. von Conglutin mit HCl dargestellt sind. — Nur beim *Tyrosin* zeigen die aus Kartoffelknollensaft und aus Keimpflanzen von Cucurbita Pepo isolierten Präparate ein entschieden höheres Drehungsvermögen ($[\alpha]_D^{16} = -16,1°$) als die durch Hydrolyse von Casein gewonnenen Prodd. Wahrscheinlich enthalten die letzteren etwas razemisches Tyrosin. Eine Stütze dieser Ansicht liegt darin, dafs E. Fischer bei der Spaltung von razemischen Tyrosin ein rechtsdrehendes Prod. erhielt, dessen spezifische Drehung ganz entsprechend + 16,4° betrug. — Zur Darst. von Phenylalanin, Aminovaleriansäure und *Arginin* eignen sich die pflanzlichen Ausgangsmaterialien (etiolierte Lupinenkeimlinge) besser als die Eiweifszersetzungsfl. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 299—314. 15/5. [2/4.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Polytechnikums.) Burian.

E. Salkowski, *Über das Verhalten des Arabans zu Fehling'scher Lösung.* Vf. hat kürzlich (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 162; C. **1902**. I. 301) angegeben, dafs das Xylan, nicht aber das aus Rübenschnitzeln (oder Kirschgummi) mit Alkali ausgezogene Araban mit Fehling'scher Lsg. einen Nd. liefert. Wss. Lsg. von Gummi arabicum giebt dagegen mit Fehling's Lsg. einen klumpigen Nd. einer Arabanalkalikupferverb., und zwar auch dann, wenn das Gummi zuvor mit Alkali behandelt worden ist; Ggw. eines Überschusses von Fehling'schem Reagens verhindert die Fällung. Das aus den Rübenschnitzeln in die alkal. Lsg. übergehende Araban scheint also, obzwar es l-Arabinose liefert, mit dem Araban des Gummi arabicum nicht identisch zu sein. Aus einem Gemenge von Xylan und Araban fällt alkal. Kupferlsg. ein Gemisch der Cu-Verbb. beider Körper aus; aus den Cu-Verbb. wieder dargestellt, lassen sie sich indessen durch ihre verschiedene Löslichkeit in k. W. leicht trennen. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 240—45. 15/5. [21/3.] Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Instit.) Burian.

Einar Biilmann, *Über die Bildung des Cuproxanthogenats.* Wie bekannt, wird die Thioschwefelsäure von Jod zu Tetrathionsäure oxydiert, während aus K-Xanthogenat und Jod Äthyldioxysulfocarbonat entsteht:

$$2NaO\cdot SO_2\cdot SNa + J_2 = NaO\cdot SO_2\cdot S\cdot S\cdot SO_2\cdot ONa + 2NaJ$$
$$2C_2H_5O\cdot CS\cdot SK + J_2 = C_2H_5O\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot OC_2H_5 + 2KJ.$$

Auch *Cuprisalze* wirken in analoger Weise auf beide SS. ein; läfst man K-Xanthogenatlsg. zu einer Kupferoxydsalzlsg. fliefsen, so fällt ein gelber Nd. von *Cuproxanthogenat* aus, und mit Ä. läfst sich ein langsam zu Krystallen vom F. 28 bis 29° erstarrendes Öl extrahieren, welches sich als *Äthyldioxysulfocarbonat* erwies. — Diese Rk. ist schon von Debus (Liebig's Ann. **72**. 1) beobachtet worden, welcher jedoch der Ansicht war, dafs bei derselben ein Isomeres des Äthyldioxysulfocarbonats entsteht. Couërbe (Ann. Chim. Phys. [2] **61**. 247) glaubte später, bei der gleichen Rk. ein Olefin (durchsichtige, bei Handwärme schm. Prismen) erhalten zu haben, übersah aber, dafs das Prod. 52,92% Schwefel enthielt und nichts anderes als Äthyldioxysulfocarbonat war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2184—87. 21/6. [2/6.] Chem. Lab. d. Polytechn. Lehranstalt. Kopenhagen.) Stelzner.

J. Troeger und **W. Meine**, *Über einige Salze der m-Benzoldithiosulfonsäure.* Trägt man in eine h., konz., wss. Kaliumsulfidlsg. *m-Benzoldisulfonchlorid*, $C_6H_4(SO_2Cl)_2$, ein, so färbt sich dieselbe unter Abscheidung von Schwefel dunkel, hellt sich aber bei beendigter Rk. wieder auf und setzt dann — eventuell nach vorhergehendem Einengen — Krystalle ab, welche sich als Gemisch von *m-benzoldithiosulfonsaurem Kalium*, $C_6H_4(SO_2\cdot SK)_2$, mit KCl u. m-benzoldisulfonsaurem Kalium, $C_6H_4(SO_3K)_2$,

erwiesen. Dem Gemenge läßt sich das erstgenannte Salz, eine krystallinische, sehr hygroskopische M., mittels A. entziehen. — Das Ag-Salz, $C_6H_4(SO_2 \cdot SAg)_2$, ist in Ammoniak unl. — Dem K-Salz ist das mittels Na-Sulfid zu bereitende Na-Salz, $C_6H_4S_4O_4Na_2$, sehr ähnlich. — Gleich den Arylmonothiosulfosäuren giebt auch die m-Benzoldithiosulfonsäure mit gewissen Alkaloiden wl. Salze; so ist das Berberinsalz, $C_6H_4(SO_2 \cdot SH, C_{20}H_{17}NO_4)_2$, ein gelber, wl. Nd., während das Strychninsalz, $C_6H_4(SO_2 \cdot SH, C_{21}H_{22}N_2O_2)_2$, sich aus W. in bei 252° unter Zers. schm. Krystallen abscheidet. — Bei der Einw. konz. Salzsäure auf die Benzoldithiosulfonate bildet sich unter Abscheidung von Schwefel ein weißer, in W. unl. Körper der Zus. $C_6H_4S_2O_2$, in welchem entweder die Verb. $C_6H_4<\substack{SO \\ SO}>$ oder aber der Phenylenester der m-Benzoldithiosulfonsäure, $C_6H_4<\substack{SO_2 \cdot S \\ SO_2 \cdot S}>C_6H_4$, vorliegen dürfte. Die Umsetzung ist so zu deuten, daß primär *m-Benzoldisulfinsäure* entsteht, welche sich dann im Sinne der Gleichung:

$$3C_6H_4(SOOH)_2 = 2C_6H_4O_2S_2 + C_6H_4(SO_2 \cdot OH)_2 + 2H_2O$$

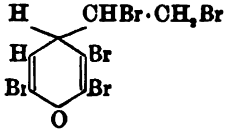
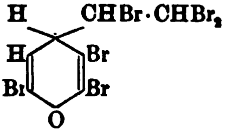
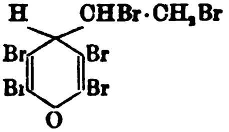
in die Verb. $C_6H_4O_2S_2$ und m-Benzoldisulfosäure zers. — Bei einem Versuch, Ester der Benzoldithiosulfosäure darzustellen, wurde aus m-Benzoldisulfochlorid u. β-Thionaphtolnatrium in A. lediglich *β-Naphtyldisulfid*, $C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7$, vom F. 139° erzielt. — Bei der Einw. von Bromwasser auf wss. Lsgg. der Benzoldithiosulfonate entstand ein sehr voluminöser, weißer, fast unl. Nd., während die Fl. Schwefelsäure und Bromwasserstoff enthielt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2164—68. 21/6. [17/5.] Pharmazeut.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule. Braunschweig.) STELZNER.

Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride.* IV. **Th. Zincke, O. Siebert** und **H. Reinbach**, *Über die Einwirkung von Brom auf p-Äthylphenol: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Umwandlungsprodukte.* Durch Einw. von überschüssigem Br auf p-Äthylphenol wurden 2 Substitutionsprodd., Tri- und Tetra-p-äthylphenol, erhalten. An Pseudobromiden wurden, teils direkt aus dem Äthylphenol, teils indirekt aus gebromten Vinylphenolen, 2 Tetrabromide, 2 Pentabromide, 2 Hexabromide und 1 Heptabromid dargestellt. Ein Teil dieser Verbb. wird in der vorliegenden Abhandlung beschrieben. (Theoretisches vgl. LIEBIG's Ann. **320**. 145; C. **1902**. I. 648.)

Experimenteller Teil. Substitutionsprodukte des p-Äthylphenols. *Tribrom-p-äthylphenol*, $C_6HBr_3(C_2H_5)^1(OH)^4$. B. 1 Teil p-Äthylphenol wird in 5 bis 6 Teilen Chlf. gel., 0,1 Teil Eisenpulver zugesetzt und unter Kühlung die berechnete Menge Br langsam eintropfen gelassen. Seidenglänzende, breite Nadeln (aus Lg.), F. 54—55°, ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Lg. Ll. in Soda und verd. NaOH. Kochende NaOH entzieht auch bei längerer Einw. kein Br. *Acetylverbindung*, $C_{10}H_9O_2Br_3$. Große, glänzende, monokline Krystalle, F. 70°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Tetrabrom-p-äthylphenol*, $C_6Br_4(C_2H_5)^1(OH)^4$, konnte nach der Methode von FITTIG u. KIESOW (LIEBIG's Ann. **156**. 255) bei wiederholten Verss. nur einmal erhalten werden. Es entsteht leicht, wenn wie bei der Darst. des Tribromderivats verfahren und ein kleiner Überschuß von Br angewendet wird. Kann auch dargestellt werden, indem eine Lsg. von 0,7—0,8 Teilen Al in 50 Teilen Br langsam und unter Kühlung 10 Teilen Phenol zugefügt wird. Weiße Nadeln, F. 109—110° (nach FITTIG u. KIESOW 105—106°). Ll. in Bzl., Chlf., A., Ä., wl. in Bzn. und Eg. Ll. in Soda und verd. NaOH. Beim Kochen mit NaOH, sowie beim Erhitzen mit $NaOC_2H_5$ wird kein Br abgespalten. *Acetylverbindung*, $C_{10}H_8O_2Br_4$. Kleine, perlmutterglänzende Nadeln, F. 133—134°. Ll. in Ä., Bzl., Chlf., l. in Bzn., A., Eg.

Pseudobromide des p-Äthylphenols. *Pseudo-p-1,2-dibromäthyltribrom-*

phenol (Pseudopentabrom-p-äthylphenol) (I.). (Es kann auch die entsprechende Phenolformel bei den Pseudobromiden angenommen werden. Vgl. den Allgemeinen Teil.) B. 1. durch Addition von Br an das Vinylphenolderivat, $C_6HBr_3(OH)(CH{=}CH_2)$. 2. durch Addition von HBr an das Derivat $C_6HBr_3(OH)(CH{=}CHBr)$. 3. durch Einw. von 8 Teilen Brom auf 1 Teil p-Äthylphenol. 4. Tribrom-p-äthylphenol wird mit der berechneten Menge Br einige Stunden lang im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt. Weiſse, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln (aus h. Bzn.-Bzl.) oder gut ausgebildete, monokline (?) Prismen (aus kalt gesättigter Lsg.), F. 129°, bezw. 131°, ll. in Chlf., Ä., Bzl., Aceton; wl. in Eg. und Bzn. Löst sich in Alkali nur langsam und unter Zers. Beim Zusatz von verd. Alkali zur Acetonlsg. tritt zuerst Abscheidung (polymeres Chinon?), dann Lsg. ein. Verhält sich gegen AA, wss. Aceton, Essigsäure u. Natriumacetat wie die Pseudobromide des p-Kresols: ein Br wird gegen OH, OA, OC_2H_5O ausgetauscht. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Pentabromacetylverb. Konz. HNO_3 löst das Bromid mit tiefroter Farbe. — *Pseudo-p-1,2-tribromäthyltribromphenol* (Pseudohexabrom-p-äthylphenol (II.). B. Tribromäthylphenol wird mit der berechneten Menge Br im Einschmelzrohre 5—6 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Kann auch direkt aus p-Äthylphenol oder durch Addition von Br an p-Bromvinyltribromphenol, sowie durch Erhitzen des Pentabromids mit Br im Rohre erhalten werden. Dicke, farblose, sternförmig gruppierte Nadeln, F. 131—132°. Ll. in Chlf., Ä., Bzl., Eg.; wl. in Bzn. — *Pseudo-p-1,2-dibromäthyltetrabromphenol* (Pseudohexabrom-p-äthylphenol) (III.). Entsteht in schlechter Aus-

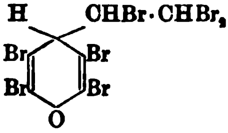
I.  II.  III. 

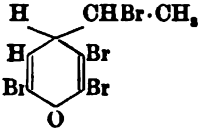
beute durch Erhitzen von Tetrabrom-p-äthylphenol mit der berechneten Menge Brom im Einschmelzrohre auf 120—130°. Kleine, derbe Kryställchen (aus Bzl.-Bzn. oder Eg.), F. 179°. Ll. in Ä., Bzl., Chlf.; wl. in Eg.; swl. in Bzn. — *Pseudo-1,2-p-tribromäthyltetrabromphenol* (Pseudoheptabrom-p-äthylphenol) (IV.). B. Tetrabrom-p-äthylphenol wird mit überschüssigem Br im geschlossenen Rohre 6—7 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Farblose, zu dicken Krusten vereinigte oder gut ausgebildete, kalkspatähnliche Krystalle, F. 174°. Ll. in Ä., Bzl., Chlf.; wl. in Eg.; swl. in Bzn. Ist durch die Leichtigkeit, mit der es in ein Äthylidenchinon übergeführt werden kann, ausgezeichnet. Geht beim Kochen mit W. in ein gelbes, chinonhaltiges Pulver über. — *Pseudo-p-1-bromäthyltribromphenol* (Pseudotetrabrom-p-äthylphenol) (V.). B. p-Vinyltribromphenol (siehe unten) wird mit HBr-haltigem Eg. 2—3 Stunden lang im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt. Kann nicht direkt aus p-Äthylphenol erhalten werden. Farblose Tafeln oder strahlig geordnete Blätter (aus Bzn.), F. 87°. Ll. in Ä., Bzl., Eg.; l. in Bzn. Bei der Reduktion mit Zn und HBr in äth. Lsg. wurde nicht, wie erwartet, Tribromäthylphenol erhalten. Die Natur der isolierten Reduktionsprodd. ist noch unaufgeklärt.

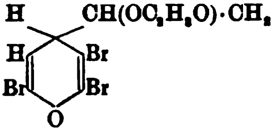
Bromderivate des p-Vinylphenols. Durch Reduktion der Pseudobromide mittels Zn und konz. HBr in äth. Lsg. wurden Bromderivate des p-Vinylphenols erhalten. Der Verlauf dieser Rk. ist überraschend, da bei derselben die B. von Derivaten des p-Äthylphenols zu erwarten wäre. Die Annahme, daſs die Pseudobromide hier wie Phenole reagieren und direkt zwei Br verlieren, ist unwahrscheinlich, da auch die unten zu besprechenden Vinylchinone (IX. und X.) bei der Reduktion Derivate des Vinylphenols liefern. Wahrscheinlich werden zunächst unter Abspaltung von HBr Äthylidenchinone gebildet, die dann in Vinylphenolderivate übergehen. Diese Verbb. zeigen ausgesprochenen Phenolcharakter. Durch Addition von Br_2 oder

HBr gehen sie in Pseudobromide über. Die Bromadditionsprodd. sind identisch mit den Pseudobromiden, aus denen die Vinylverbb. dargestellt wurden. — *p-Vinyltribromphenol*, $C_6HBr_3(CH{=}CH_2)^1(OH)^4$. Farblose Blättchen oder Nadeln (aus Bzn. oder 80%iger Essigsäure), F. 93—94°. Ll. in Ä., Chlf., Eg., Bzl.; wl. in Bzn. — *Acetylverbindung*, $C_{10}H_7O_2Br_3$. Warzige Krystallaggregate (aus verd. Eg.), F. 86—87°. Ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *p-Bromvinyltribromphenol*, $C_6HBr_3(CH{=}CHBr)^1(OH)^4$. Farblose Nadeln (aus Bzl.-Bzn.), F. 167°. Ll. in Bzl.; l. in Ä., Eg., Bzn. — *Acetylverbindung*, $C_{10}H_6O_2Br_4$. Weiße Blättchen (aus Eg.), F. 155°. — *p-Bromvinyltetrabromphenol*, $C_6Br_4(CH{=}CHBr)^1(OH)^4$. Farblose, feine Nadeln (aus Bzn.), F. 170—171°. Ll. in Ä., Bzl., Chlf.; l. in A. und Bzn. Das Natriumsalz ist in k. W. wl. — *Acetylverbindung*, $C_{10}H_5O_2Br_5$, F. 172°. Ll. in Bzl. und Chlf.; wl. in Bzn. und Eg.; unl. in Alkali.

Umwandlungsprodukte der Pseudobromide aus p-Äthylphenol. Derivate des Pseudotetrabrom-p-äthylphenols. *p-Oxäthyltribromphenol*, $C_6HBr_3(CHOH\cdot CH_3)^1(OH)^4$. B. Die Lsg. des Tetrabromids in 10 Teilen Aceton wird mit 1 Teile W. erhitzt, bis eine Probe völlig in Soda l. ist. Farblose, strahlig gruppierte Nadeln (aus Bzl.-Bzn.), F. 117—118°. Ll. in Aceton, Ä., Chlf., Eg., Bzl.; l. in Bzn. Unverändert in Soda und Alkali l. — *Diacetylverbindung*. Entsteht aus der Oxyverb. und dem Monoacetylderivat beim Kochen mit Anhydrid. Farblose Nadeln oder Blättchen (aus Eg.), F. 71°. — *p-Methoxyäthyltribromphenol*, $C_6HBr_3(CHOCH_3\cdot CH_3)^1(OH)^4$. B. Das Tetrabromid wird bis zur Löslichkeit in Soda mit CH_3OH gekocht. Farblose, kugelige Krystallaggregate (aus Bzn.), F. 97°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln (außer Bzn.). — *p-Acetoxyäthyltribromphenol* (VI.). B. Man

IV. 

V. 

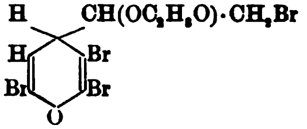
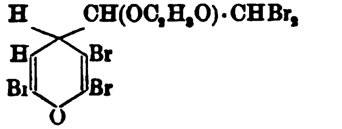
VI. 

kocht das Tetrabromid kurze Zeit mit Eg. und Natriumacetat. Kleine, wasserhelle Kryställchen oder weiße, kugelige Aggregate (aus Bzn.), F. 136—137°. Ll. in Bzl., Chlf., Aceton; l. in Eg. und Bzn. Alkali löst unter Zers.

Derivate des Pseudopentabrom-p-äthylphenols. *p-Bromoxyäthyltribromphenol*, $C_6HBr_3(CHOH\cdot CH_2Br)^1(OH)^4$. Farblose Krystallkrusten oder dicke Blättchen (aus Bzl.-Bzn.), F. 147—148°. Ll. in A., Aceton, Chlf.; wl. in Bzn. Wird durch Alkali unter Abspaltung von HBr zersetzt. — *Diacetylverbindung*, $C_{12}H_{10}O_4Br_4$. Farblose, spießige Krystalle (aus Bzn.), F. 110—111°. Ll. in Eg. und Bzl., l. in Benzin, unlösl. in Alkali. — *p-Brommethoxyäthyltribromphenol*, $C_6HBr_3(CHOCH_3\cdot CH_2Br)^1(OH)^4$. Farblose, dicke Nadeln (aus CH_3OH) oder weiße, kugelige Aggregate (aus Bzl.-Bzn.), F. 133—134°. Ll. in den üblichen Lösungsmitteln, außer Bzn. — *Acetylverbindung*, $C_{11}H_{10}O_2Br_4$. Feine Nadeln (aus Bzn.), F. 90—91°. Ll. in den üblichen Lösungsmitteln, unl. in Alkali. — *p-Bromacetoxyäthyltribromphenol* (VII.). Kleine, wenig charakterisierte Krystalle (aus verd. Eg. oder Bzl.-Bzn.), F. 164—165°. Ll. in Eg., Bzl., A.; wl. in Bzn.; swl. in Ä. Löst sich in Soda und Alkali unter Zers. Die Rk. verläuft hier, sowie beim Hexa- und Heptabromid, nicht glatt. Es wird noch eine zweite, gut krystallisierende, in Ä. ll. Verb. erhalten, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. — Die *Acetylverbindung des p-Dibromäthyltribromphenols*, $C_{10}H_7O_2Br_5$, entsteht beim Kochen des Pentabromids mit Anhydrid. Sternförmig gruppierte, farblose Nadeln oder kleine, scheinbar monokline Kryställchen (aus Bzn.), F. 143—144°. Ll. in Eg., Ä., Bzl.; l. in Bzn.; unl. in Alkali.

Derivate des Pseudohexabrom-p-äthylphenols. *p-Dibromoxäthyltribromphenol*, $C_6HBr_3(CHOH\cdot CHBr_2)^1(OH)^4$. Kleine, glänzende, scheinbar monokline

Krystalle (aus Bzl.-Bzn.), F. 125—126°. Ll. in Eg., Bzl., A.; l. in Bzn. Wird durch Alkali oder Soda unter Abspaltung von HBr in amorphe Verbb. übergeführt. — *Diacetylverbindung*, $C_{12}H_8O_4Br_5$. Dicke, farblose, konzentrisch gruppierte Nadeln (aus Bzl.-Bzn.), F. 131—132°. Ll. in Eg., Bzl.; l. in Bzn.; unl. in Alkali. — *p-Dibrommethoxyäthyltribromphenol*, $C_9H_7O_2Br_5$. Weiße, kugelige Aggregate (aus Bzn.), F. 120°; ll. in den üblichen Lösungsmitteln, in Soda und Alkali. — *Acetylverbindung*, $C_{11}H_9O_3Br_5$. Weiße Blättchen (aus Bzn.), F. 150—151°. — *p-Dibromacetoxyäthyltribromphenol* (VIII.). Glänzende, monokline Krystalle (aus Bzl.-Bzn.), F. 128

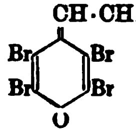
VII.  VIII. 

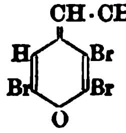
bis 129°. Ll. in Eg., Bzl., A.; l. in Bzn. Langsam l. in Soda, rascher in Alkali. Die Lsgg. bräunen sich. Wird durch Anhydrid in das Diacetat übergeführt. — *Acetylverbindung des p-Tribromäthyltribromphenols*, $C_{10}H_6O_2Br_6$. Farblose, dicke Blättchen (aus Bzl.-Bzn.), F. 116—117°. Ll. in Eg., Bzl., A.; wl. in Bzn.; unl. in Alkalien.

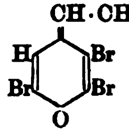
Derivate des Pseudoheptabrom-p-äthylphenols. *p-Dibromoxäthyltetrabromphenol*, $C_6Br_4(CHOH\cdot CHBr_2)^1(OH)^4$. Farblose Nadeln (aus schwach verd. Eg. oder Bzl.-Bzn.), F. 156—157°. Ll. in Aceton, Ä., Bzl., A.; l. in Eg.; swl. in Bzn. Ll. in Soda und Alkali. Letztere Lsg. ist leicht zersetzlich. — *Diacetylverbindung*. Kleine, farblose Krystalle (aus Eg. oder Bzn.-Bzl.), F. 124—125°. Ll. in Bzl., Ä., Aceton; wl. in Eg.; swl. in Bzn. — *p-Dibrommethoxyäthyltetrabromphenol*, $C_9H_6O_2Br_6$. Farblose, gut ausgebildete, rhomboëdrische Krystalle, F. 109—110°. Ll. in Ä., Bzl., CH_3OH; l. in Eg. und Bzn.; ll. in Alkali. — *p-Dibromacetoxytetrabromphenol*, $C_6Br_4(CHOC_2H_3O\cdot CHBr_2)^1(OH)^4$. Kleine, glänzende, anscheinend monokline Krystalle, F. 177—178°. Ll. in Ä., Bzl., Chlf.; l. in Eg.; wl. in Bzn. Löst sich langsam in Soda, rascher in Alkali. Letztere Lsg. ist leicht zersetzlich. Da aus der Lsg. in verd. Alkali beim sofortigen Ausfällen mit W. die Verb. zurückerhalten wird, ist die Phenolformel der Chinonformel vorzuziehen. — *Acetylverbindung des p-Tribromäthyltetrabromphenols*, $C_{10}H_5O_2Br_7$. Kleine, glänzende Krystalle (aus Eg.), F. 129°. Ll. in Ä., Bzl., h. Eg.; wl. in Bzn. Ist wie die entsprechende Hexabromverb. sehr beständig.

Äthylidenchinone des p-Äthylphenols. *p-2-Dibromäthylidentetrabromchinon* (IX.). B. 5 g Heptabromid werden in 25 ccm wasserfreiem Ä. gel., 100 ccm Bzn. zugesetzt und mit 50 ccm 10%ig. Natriumacetatlsg. geschüttelt, bis eine abgegossene Probe der Benzinlsg. beim Schütteln mit Natriumacetatlsg. kein Chinon mehr abscheidet. Ausbeute fast quantitativ. Intensiv gelbes, anscheinend krystallinisches Pulver, F. 230—235° (sintert unter Dunkelfärbung gegen 180°). Unl. in Bzn. Das Chinon zeigt in charakteristischer Weise das Verhalten der Methylenchinone (vgl. den Allgemeinen Teil). Addiert leicht W., CH_3OH, Essigsäure, Anhydrid. Die entstehenden Verbb. sind identisch mit den durch Einw. der betreffenden Reagenzien auf das Heptabromid entstehenden Prodd. Bei der Reduktion mit Zn und HBr in äther. Lsg. entsteht p-Bromvinyltetrabromphenol. Bei längerer Einw. von wasserhaltigem Ä., bezw. beim Erwärmen mit Bzl. oder Chlf. entstehen zwei verschiedene indifferente Verbb., wahrscheinlich polymere Chinone. Das eine derselben ist in Ä. l., das andere unlöslich. Ersteres entsteht leichter aus dem Heptabromid durch Schütteln der ätherischen Lsg. mit Natriumacetatlsg. Es scheidet sich dann nur wenig Chinon aus, und die äther. Lsg. hinterläßt eine glasige M., die beim Übergießen mit Eg. weiß und pulverig wird. F. gegen 165° (sintert bei 150—155°). L.

in Ä., Chlf., Bzl., unl. in Bzn. Reagiert nur sehr träge. Das in Ä. unl. Umwandlungsprod. wird durch Schütteln des Heptabromids in wasserfreiem Ä. mit wasserfreiem Natriumacetat erhalten. Weißes, amorphes Pulver, F. oberhalb 200° unter Zers. Ist ebenfalls sehr wenig reaktionsfähig. Zus. beider Verbb.: $C_8H_8OBr_6$. — *p-2-Dibromäthylidentribromchinon* (Pentabromäthylidenchinon) (X.). Wird das Hexabromid analog dem Heptabromid mit Natriumacetat behandelt, so entstehen zwei chinonartige Verbb., von denen die eine in Bzn. l., die andere unl. ist. Die l. Form überwiegt bei Anwendung von Bzn., Kp. 40—60°, die unlösliche bei Anwendung der niedrigst siedenden Anteile (Kp. 25—30°). Das lösliche Chinon ist X. Intensiv gelbes, körniges Pulver, F. ca. 180° unter Rotfärbung, sintert gegen 100°. L. in Chlf. und Ä. mit gelber Farbe. Die Chloroformlsg. wird bald farblos und giebt dann mit Bzn. weißen, amorphen Nd. Die äth. Lsg. scheidet nach kurzer Zeit dieselbe Verb. aus. Die ausgeschiedene Verb. ist in Bzn. unl. Im wesentlichen verhält sich das Chinon in normaler Weise. Das *unlösliche Chinon* bildet schwach schwefelgelbes Pulver, beginnt bei 100° zu sintern, schm. bei 140° trübe zusammen, die Schmelze wird bei 170° klar. L. in Ä. und Chlf. mit gelber Farbe. Verhält sich gegen einzelne Reagenzien (HBr, Zn und HBr) wie das lösliche Chinon, abweichend ist das Verhalten gegen wss. Aceton und gegen Essigsäure. Aceton führt es momentan in eine weiße Substanz über, die allmählich in Lsg. geht. Die Lsg. enthält dann eine alkalilösl. Verb. von der Zus. des Chinons, wahrscheinlich das Vinylderivat $C_6HBr_3(CH{=}CBr_2)^1(OH)^4$. Das l. Chinon wird von wss. Aceton ebenfalls in eine weiße Substanz übergeführt, die aber sehr langsam in ein Oxyderivat verwandelt wird. Mit Essigsäure entsteht aus dem unl. Chinon ein alkaliunl. Prod., F. 134—135°, während das l. Chinon sich in Essigsäure mit gelber Farbe löst und beim Kochen in normaler Weise in VIII. übergeführt wird. — *p-2-Bromäthylidentribromchinon* (Tetrabromäthylidenchinon) (XI.). Die Einw. von Natriumacetat auf das Pentabromid

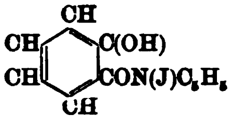
IX. 

X. 

XI. 

verläuft in ähnlicher Weise wie beim Hexabromid. Die Abscheidung von XI. gelang jedoch nur in unvollkommener Weise. (LIEBIG's Ann. **322**. 174—219. 29/5. [18/3.] Chem. Inst. d. Univ. Marburg.) ALEXANDER.

Giovanni Ortoleva, *Einwirkung von Jod auf Brenzkatechin in Pyridinlösung.* Während *Resorcin* unter diesen Bedingungen mit Jod nicht reagiert, bildet *Brenzkatechin* mit Jod in Pyridinlösung, analog wie das Hydrochinon (vergl. ORTOLEVA und DI STEFANO, Gaz. chim. ital. **31**. II. 256; C. **1901**. II. 1156), ein *Additionsprodukt* des entsprechenden *o-Chinons* mit *Pyridinjodhydrat* nebenstehender Formel. Dasselbe unterscheidet sich von dem früher (l. c.) beschriebenen Prod., dem es sonst in seinem Verhalten gleicht, nur durch seine größere Stabilität, indem es bei Einw. sd. HCl sein an den Stickstoff gebundenes Jod nicht austauscht.



Experimenteller Teil. *Additionsprodukt des o-Chinons mit Pyridinjodhydrat*, $C_6H_4O_2 \cdot C_5H_5N \cdot HJ$. B. Beim Stehenlassen einer mit 10 g pulverisiertem Jod versetzten Lsg. von 10 g Brenzkatechin in 10 g mit 10 ccm A. versetztem Pyridin (Ausbeute 10 g). Aus mit wenig W. verd. A. kurze, gelbe Nadeln, F. 243—245°, unl. in Ä., Chlf. und Essigester; l. in alkoh. KOH mit violetter, u. in wss. Alkalien mit roter Färbung, wird aus diesen Lsgg. durch HCl wieder unverändert ausgefällt,

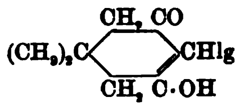
nur bei längerem Erhitzen wird Pyridin abgespalten; l. auch in sd. konz. HCl, aus der es beim Abkühlen unverändert auskrystallisiert. In verd. wss. Lsg. giebt es mit $FeCl_3$ die für Brenzkatechin charakteristische, dunkelgrüne Färbung. $AgNO_3$ fällt quantitativ Jodsilber. Aus W. krystallisiert das Additionsprod. in Form von weißen, langen Nadeln der Zus. $C_8H_4O_2 \cdot C_5H_5N \cdot HJ + H_2O$, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und in das wasserfreie, gelbe Prod., z. B. auch beim Umkrystallisieren aus A., übergehen. Neben dem Hydrat scheiden sich aus der wss. Lsg. infolge Zers. geringe Mengen einer in ihrer Natur noch nicht aufgeklärten *Verbindung*, gelbe Schüppchen, bei 263° noch nicht geschm., wl. in W., l. in A., unl. in Ä. und Essigester, ab; dieselbe reagiert mit $FeCl_3$ (Grünfärbung) und reduziert leicht $AgNO_3$. — Beim Kochen mit etwa 20 g Acetanhydrid bis zur vollsändigen Lsg. liefert das obige aus A. umkrystallisierte und bei 100° getrocknete Additionsprod. (5 g) ein *Acetylderivat*, $C_{11}H_8O_2NJ \cdot COCH_3$, aus W. oder 96%ig. A. blafsgelbe Schüppchen, F. 205 bis 207°, unl. in Ä.; die wss., fast farblose Lsg. bleibt auf Zusatz einiger Tropfen Na_2CO_3 unverändert; l. in Alkalihydraten unter blutroter Färbung; fällt mit $AgNO_3$ quantitativ AgJ und reagiert nicht mehr mit $FeCl_3$. (Gaz. chim. ital. **32**. I. 447—52. 12/6. [15/2.] Girgenti. K. Techn. Inst.) Roth.

D. Vorländer und **M. Kohlmann**, *Halogenderivate des Dimethylhydroresorcins.* Monohalogendimethylhydroresorcine (I.) (Hlg = Cl, Br, J). Läfst man bei Zimmertemperatur eine Lsg. von 1 Mol. Brom in Chlf. langsam in eine Lsg. von (überschüssigem) Dimethylhydroresorcin tropfen, so wird das Brom zunächst addiert; die entstehende Verb. bleibt in Chlf. gel. und spaltet, besonders beim Abdunsten des Lösungsmittels, HBr ab unter B. von *Monobromdimethylhydroresorcin*, $C_8H_{11}O_2Br$, schmale Blättchen (aus verd. A.), F. (wasserfrei) etwa 175° (Zers.); dieses ist identisch mit dem nach den Angaben Komppa's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1423; C. **99**. II. 29) durch Einw. von Alkalihypobromit auf Dimethylhydroresorcin zu erhaltenden Monobromderivat. Beide Verbb. enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Auch das *Monochlordimethylhydroresorcin*, $C_8H_{11}O_2Cl$, zugespitzte, schmale Blättchen (aus wenig A. + viel h. W.), F. (wasserfrei) 161°, das durch Einw. von 1 Mol. unterchlorigsaurem Alkali auf 1 Mol. Dimethylhydroresorcin erhalten wird, krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser.

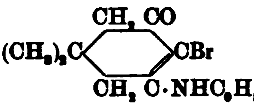
Jod verbindet sich nicht leicht mit freiem Dimethylhydroresorcin, wohl aber reagiert es in äth. Lsg. mit dessen neutralem Na-Salz unter B. von *Monojoddimethylhydroresorcin*, $C_8H_{11}O_2J$, Nadeln (aus A. + W.), die wahrscheinlich krystallwasserfrei sind und bei 160—162° unter Zers. schmelzen.

Die Monohalogenderivate sind einbasische SS., sie geben mit Alkalien neutral reagierende Salze und lassen sich, obwohl schwieriger als Dimethylhydroresorcin, durch A. mittels konz. H_2SO_4 verestern (*Methylester* des *Monobromderivats*, F. 104°). Ihre alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ violett oder braun gefärbt. Beim Erhitzen mit Anilin wird in ihnen nicht das Halogen ersetzt, sondern es entsteht unter Austritt von H_2O z. B. aus dem Monobromderivat das *Anilid* des *Monobromdimethylhydroresorcins* (II.), glänzende Blättchen (aus A. + etwas Eg.), F. 159—160°. Selbst beim Kochen mit Alkalien oder Natriumalkoholatlsg. werden aus Brom- und Chlordimethylhydroresorcin nur geringe Mengen Halogen herausgenommen.

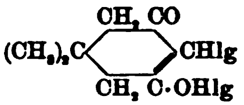
I.



II.



III.



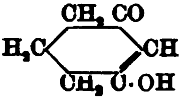
Dihalogendimethylhydroresorcine (III.). Durch einen Überschufs an Chlor oder Brom wird Dimethylhydroresorcin in Dihalogensubstitutionsprodd. ver-

wandelt. Das *Dichlordimethylhydroresorcin*, $C_8H_{10}O_2Cl_2$, glänzende Blättchen (aus verd. A.), F. 112°, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lsg. des Dimethylhydroresorcins in Chlf., das *Dibromdimethylhydroresorcin*, $C_8H_{10}O_2Br_2$, wenig gefärbte Nadeln (aus A. + W.), F. 144°, beim Eintropfen der Dimethylhydroresorcinlsg. (in Chlf.) in abgekühlte, überschüssige Bromlsg.

Von den Monohalogensubstitutionsprodd. unterscheiden sich die Dihalogendimethylhydroresorcine dadurch, dafs sie in k. Alkali unlösliche, stechend riechende, mit Wasserdampf flüchtige Substanzen sind, die oxydierend wirken, indem sie aus Jodkaliumlsg. Jod freimachen und von w. Sodalsg. oder Lauge unter B. unterhalogenigsaurer Salze zerstört werden. Ihrem ganzen Verhalten nach müssen die Dihalogensubstitutionsprodd. als Ester der unterchlorigen bezw. unterbromigen S. aufgefafst werden.

Beim Erwärmen mit salzsaurem Zinnchlorür gehen sie in die Monohalogenderivate über; Natriumamalgam oder Eisessig und Zn-Staub wandeln sowohl diese wie die Dihalogenverbb. wieder in Dimethylhydroresorcin um.

Spaltung der Hydroresorcine mit unterchlorigsauren und unterbromigsauren Salzen. Bei Einw. eines Überschusses unterhalogenigsaurer Salze (am besten Chlorkalk) auf die Hydroresorcine wird das zwischen den Carbonylen stehende C-Atom unter Abspaltung von $CHHlg_3$ oder $CHlg_4$ (als Zwischenprodd. entstehen Chlor- oder Bromhydroresorcine, die bei weiterem Zerfall die B. von Tetrahalogenkohlenstoff verursachen) herausgelöst; aus dem Reste des Ringes bilden sich Glutarsäure selbst oder die entsprechend substituierten Glutarsäuren (so aus Dimethylhydroresorcin *β,β-Dimethylglutarsäure*):



$+ 3HOBr = H_2C{<}{CH_2\cdot CO_2H \atop CH_2\cdot CO_2H} + CHBr_3 + H_2O.$

Die Oxydation der Hydroresorcine mit $KMnO_4$ geht bis zu den Bernsteinsäuren weiter, während sie selbst bei überschüssig angewandtem unterhalogenigsaurem Alkali bei den Glutarsäuren stehen bleibt. (LIEBIG's Ann. **322**. 239—59. 11/6. [24/4.] Halle a. S. Chem. Inst. der Univ.) HELLE.

G. Teichner, *Über Dibromxylochinhydron.* Die von AUWERS u. SIGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 425; C. **1902**. I. 638) für eine besondere Modifikation des zuerst von CARSTANJEN (J. pr. Chem. [2] **23**. 434) beschriebenen gelben *Dibrom-p-xylochinons*, $\begin{matrix} Br\cdot C—CO—C\cdot CH_3 \\ \| \qquad\quad \| \\ CH_3\cdot C—CO—C\cdot Br \end{matrix}$, vom F. 184° angesehene, rötlich-schwarze, bei 169 bis 170° schm. Verb. ist nichts anderes als *Dibrom-p-xylochinhydron*, $C_{16}H_{14}O_4Br_4$. Man erhält diese Verb. leicht als Zwischenprod. beim Oxydieren von Dibrom-p-xylohydrochinon und beim Reduzieren des gelben Dibrom-p-xylochinons, ferner beim Zusammenmischen alkoh. oder essigsaurer Lsgg. von äquimolekularen Mengen Dibrom-p-xylochinon und ·p-xylohydrochinon. Tief schwarze, im durchfallenden Licht rotbraun erscheinende, stark glänzende Nadeln aus Essigester oder Eg.; schwarzbraune Blättchen aus A.; F. 171—172°; swl. in k. A., Ä., Essigester, Bzl., Eg.; bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. entsteht das gelbe Dibrom-p-xylochinon vom F. 184°; die Reduktion mit Zinkstaub und Eg. ergiebt bei 174—175° schm. *Dibrom-p-xylohydrochinon.* — Das Chinhydron dissociiert in h. Eg. u. A., weshalb die Lsgg. farblos erscheinen; die Schmelze und der Dampf sind gelb gefärbt. — Beim Bromieren des p-Xylochinons mufs man einen Überschufs des Halogens nehmen, weil die frei werdende Bromwasserstoffsäure sonst einen Teil des Chinons zum Hydrochinon reduziert und so die B. des Chinhydrons veranlafst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2303—4. 21/6. [10/6.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

E. Schulze und **E. Winterstein**, *Über die Trennung des Phenylalanins von anderen Aminosäuren.* Vff. haben die kürzlich (vgl. Ztschr. physiol. Ch. **33**. 574; C. **1901**. II. 1263) von ihnen gemachte Beobachtung, dafs das Phenylalanin eine swl. krystallinische Verb. mit Phosphorwolframsäure giebt, zur Trennung jener Substanz von anderen Aminosäuren verwertet. Es gelang ihnen, aus etiolierten Keimlingen von Lupinus albus und Vicia sativa, sowie aus dem durch Spaltung von *Conglutin* mit konz. HCl erhaltenen Stoffgemenge Phenylalanin als Phosphowolframat zu isolieren. Die umkrystallisierten Rohleucinfraktionen wurden in verd. Schwefelsäure gel. und die Lsg. mit Phosphorwolframsäure versetzt. Das hierbei ausgefallene Phosphowolframat wurde in das Cu-Salz übergeführt und als solches analysiert. Das Verf. ist indessen kein vollkommenes, da aufser im Rohleucin, auch in anderen Fraktionen Phenylalanin enthalten sein dürfte. Trotzdem gestattete die Methode, wie erwähnt, aus dem Conglutin, aus welchem bisher kein reines Phenylalanin gewonnen werden konnte, das letztere darzustellen. Phenylalanin ist bis jetzt aus fünf Eiweifsstoffen erhalten worden: nämlich, aus Kürbissameneiweifs Caseïn, Eieralbumin, Leim und Conglutin. — Ihre früheren Mitteilungen über das *Phenylalaninphosphowolframat* vervollständigen Vff. durch die nachfolgenden Angaben. Eine wss. Phenylalaninlsg. wird auch bei grofser Verdünnung (1 %ige Lsg. sofort, 0,25 %ige Lsg. nach 10 Minuten) durch Phosphorwolframsäure gefällt. Ggw. von Leucin oder Aminovaleriansäure verhindert die Fällung nur bei geringer Konzentration des Phenylalanins. — Atlasglänzende Krystallblättchen aus h. W.; wl. in k. W. (0,72 bis 0,74 Teile in 100 Teilen W. bei 15—16° C.), ll. in h. W. und A., sowie in überschüssiger Phosphorwolframsäure. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 210—20. 15/5. [13/3.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechnikums.) Burian.

August Klages, *Zur Kenntnis der Styrole.* Die Darst. der KW-stoffe C_nH_{2n-8} bietet Schwierigkeiten, weil die hierfür erforderlichen, in der Seitenkette chlorierten Benzole durch direkte Substitution der zugehörigen Carbüre meist nicht leicht erhältlich sind, u. weil bei der Abspaltung von HCl aus den Chloriden häufig gleichzeitig eine Polymerisation der entstehenden Styrole eintritt. Man gelangt jedoch zum Ziel, wenn man die Ketone $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R'$ mit Na + A. zu den sekundären Carbinolen $R \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot R'$ reduziert (Klages, Allendorff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 998; C. **98**. I. 1232), letztere in der Kälte mit HCl-Gas behandelt u. die gewonnenen Chloride $R \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot R'$ mit wasserfreiem Pyridin kocht. — Kalilauge oder alkoh. Kali zur Abspaltung der Salzsäure zu verwenden, empfiehlt sich nicht, weil hierbei partiell die Carbinole zurückgebildet werden und die Gemische, infolge der leichten Polymerisierbarkeit der Styrole, nur schlecht durch fraktionierte Dest. zu trennen sind. Anilin und Chinolin spalten zwar die Salzsäure vollständig ab, polymerisieren aber die Styrole meist zu hochsiedenden oder festen Produkten — Bei der Anwendung des Pyridins bilden sich durch Addition primär Cykloammoniumchloride, $R \cdot CH(CH_2 \cdot R') {>} NC_5H_5$ (mit Cl am N); dieselben sind ll. in W., jedoch wenig hygroskopisch; mit Pt- und Au-Chlorid liefern sie charakteristische Fällungen; mit Ag_2O entstehen stark alkalisch reagierende, in W. ll., salzbildende Basen, beim Behandeln mit Kali unbeständige, übelriechende Öle von der Art der Hoffmann'schen Alkyldihydropyridine. Beim Kochen mit Pyridin oder Erhitzen mit W. zerfallen die Ammoniumchloride in Pyridinchlorhydrat u. Styrole; auch Sodalsg. hydrolysiert bei 120° unter Rückbildung der Carbinole. — Die neuen Styrole sind dünnflüssige, stark lichtbrechende Öle, die sich — mit Ausnahme der Mesitylenderivate — nach einiger Zeit spontan polymerisieren. — Zur *Nomenklatur der Styrole* sei bemerkt, dafs der Vf. unter „Propenyl" die Gruppe $\cdot CH : CH \cdot CH_3$ und unter „Allyl" die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$

versteht; den dritten isomeren Rest $\cdot C(CH_3):CH_2$ bezeichnet er nach der Genfer Nomenklatur als Methyl-(1¹-)vinyl.

Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von E. Fanto und H. Pierstorff.) *p-Acetotoluol*, $CH_3CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, liefert bei der Reduktion mit Na + A. zu 60% der Theorie das *1-Methyl-4-äthylol-(4¹-)benzol*, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; dickflüssiges, beim Erwärmen stechend riechendes Öl; $D^{15,5}{}_4$. 0,9668. — Das *Phenylurethan*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, schied sich beim schwachen Erwärmen von 2,7 g des Carbinols mit 2,4 g Phenylisocyanat in Lg. als Krystallbrei ab; F. 95—96°; ll. in Bzl., schwerer in A., Lg. — Bei 12-stündigem Einleiten von HCl-Gas in eine auf 0° abgekühlte, mit $CaCl_2$ versetzte, äther. Lsg. des Carbinols bildete sich das *1-Methyl-4-α-chloräthylbenzol*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CH_3$, welches beim Eingießen des Prod. in Eiswasser, Waschen u. Trocknen des Ä. beim Verdunsten des Solvens als gelbliches, beim Erwärmen leicht HCl abspaltendes Öl hinterblieb. — Durch 7-stündiges Kochen von 10 g Chlorid mit 40 g durch Erhitzen mit Ätzkali entwässertem Pyridin wurde das *1-Methyl-4-vinylbenzol*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH_2$, als dünnflüssiges Öl von terpentinähnlichem Geruch gewonnen; Kp_{12}. 60° (F. i. D.); $D^{19}{}_4$. 0,8974; giebt mit Äthylnitrit + HCl kein Nitrosochlorid. — *1,3-Dimethyl-4-äthylol-(4¹-)benzol*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, aus *Aceto-m-xylol*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot COCH_3$ (Kp_{12}. 108°), ist ein scharf riechendes, viskoses Öl; Kp_{12}. 118°; $D^{19}{}_4$. 0,9863. — Phenylurethan, $C_{17}H_{19}O_2N$. Nadeln; F. 105°. — Als 50 g des zugehörigen Chlorids mit 300 g Pyridin 10 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt wurden, entstand das *Pyridiniumchlorid*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH(CH_3)\cdot NC_5H_5(Cl)$ + H_2O, als krystallin. Pulver; Nadeln aus A. + Ä.; F. 153°; ll. in W. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{18}NCl)_2PtCl_4$. Fahle, gelbliche, wl. Nadeln aus h. W.; F. 198°. — Au-Salz, $C_{15}H_{18}NCl\cdot AuCl_3$. Goldgelbe, leichter l. Nadeln aus A.; F. 113°. — Beim Erhitzen des Pyridiniumchlorids mit W. auf 120° bildete sich ein zähflüssiges *Polymeres* $(C_{10}H_{12})_x$ *des 1,3-Dimethyl-4-vinylbenzols*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:CH_2$, von der Farbe und Konsistenz des Canadabalsams. — Beim mehrstündigen Kochen von je 2 g *4-Äthylacetophenon*, $C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$, (Klages, Lickroth, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1558; C. **99**. II. 95), Hydroxylaminchlorhydrat und wasserfreier Soda in 20 ccm A. entstand das Oxim $C_{10}H_{13}ON$; tafelförmige, derbe Krystalle aus A.; F. 82—83°. — Bei der Reduktion mit Na + A. lieferte das Keton 80% der Theorie an *1-Äthyl-4-äthylol-(4¹-)benzol*, $C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_3$; viskoses Öl von schwachem Geruch; Kp_{14}. 119,5°; $D^{19}{}_4$. 0,9737. — Phenylurethan, $C_{17}H_{19}O_2N$. Nadeln aus A.; F. 72—73°; ll. in Bzl., Ä., A., schwerer in Eg., Lg. — *1-Äthyl-4-α-chloräthylbenzol*, $C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CH_3$, ließ sich durch 10-stündiges Einleiten von HCl-Gas in eine auf 6° abgekühlte äther. Lsg. des Carbinols erhalten; dünnflüssiges Öl; Kp_{10}. 112,5 bis 113°. — Ging durch Kochen mit Pyridin in *1-Äthyl-4-vinylbenzol*, $C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot CH:CH_2$, über; leicht bewegliches, terpenartig riechendes Öl; Kp_{22}. 86°; $D^{19}{}_4$. 0,9074; verwandelt sich innerhalb einiger Wochen in ein geruchloses, durchsichtiges Harz. — Das *Vinylmesitylen*, $(CH_3)_3{}^{1,3,5}C_6H_2(CH:CH_2)^2$, ist von Klages und Allendorff (l. c.) aus Methylmesitylcarbinol und P_2O_5 dargestellt worden; vorteilhafter ist es jedoch, das Chlorid des Carbinols mit Pyridin zu kochen; Kp_{14}. 92°, Kp_{760}. 203—205°.

Äthylphenylcarbinol, $(C_2H_5)(C_6H_5)CH\cdot OH$, aus Propionylbenzol, ist ein ziemlich dickflüssiges Öl; Kp_{22}. 120°. — Sein Chlorid ergab bei 6-stündigem Kochen mit der 6—8-fachen Menge Pyridin das *Propen-(1¹-)ylbenzol*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_3$; Kp_{18}. 74°; $D^{19}{}_4$. 0,9083. — *p-Propionyltoluol*, $C_2H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, ist von Errera (Gaz. chim. ital. **21**. 93) durch Destillation von p-Toluylsäure mit propionsaurem Kalk bereitet worden; leichter gewinnt man es durch Zutropfen einer Mischung von je 100 g Toluol u. Propionylchlorid zu 150 g mit CS_2 überschichtetem $AlCl_3$, Abdestillieren des CS_2 nach 6 Stdn. u. Zers. des Prod. mit Eis; schwach riechendes Öl; Kp_{24}. 125°; Kp_{760}. 238—239°; $D^{14}{}_4$. 0,988. — Oxim. Krystalle aus A.; F. 89—90°. — 50 g des Ketons ergaben, mit Na + A. reduziert, 40 g *1-Methyl-4-propylol-(4¹-)benzol*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot$

$CH(OH)\cdot C_2H_5$; in Eis zu farblosen Krystallen vom F. 15° erstarrendes Öl; Kp_{21}. 118—120°; Kp_{760}. 223—226°; $D^{14,5}$. 0,966. — Acetat, $C_{12}H_{16}O_2$. Öl; Kp_{25}. 130°; D^{14}. 0,989. — Phenylurethan, $C_{17}H_{19}O_2N$. Krystalle aus Lg.; F. 86—88°. — Beim Einleiten von HCl-Gas lieferte das Carbinol ein Öl, das sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck zers. u. sich durch Destillation im Vakuum in drei Fraktionen vom Kp_{21-27}. 94—96°, Kp_{20}. 106—107° u. Kp_{18}. 202—206° zerlegen liefs. Fraktion I. u. II. erwiesen sich als Gemische von *1-Methyl-4-α-chlorpropylbenzol*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot C_2H_5$, u. *1-Methyl-4-propen-(4¹-)ylbenzol*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH_3$; Fraktion III. war polymerisiertes Propenyltoluol, ein dickflüssiges, geruchloses Öl der D^{21}. 0,896. — Das Chlor liefs sich dem Gemisch durch methylalkoh. Kali bei 140° völlig entziehen, der restierende KW-stoff war dann aber durch Polymerisationsprodd. verunreinigt. Mit Anilin wurde ein festes polymeres Prod. erhalten. Erst bei 6-stündigem Kochen mit der 4-fachen Menge Pyridin, besser noch bei zweimaliger Destillation mit der 5-fachen Menge Chinodin, wurde reines Propenyltoluol erzielt; dünnflüssiges, styrolartig riechendes Öl; Kp_{20} 92—93°. — Durch Zufügen von etwas alkoh. Salzsäure oder Acetylchlorid zu einer stark gekühlten Äthylnitritlsg. des Propenyltoluols liefs sich das *Nitrosochlorid*, $C_{10}H_{12}\cdot NOCl$, bereiten; Nadeln; F. 135°; wl. in Lg., Ä. — Ob das Propenyltoluol des Vf.'s mit dem von ERRERA (Gaz. chim. ital. **14**. 283) durch Chlorieren von Cymol und Abspalten von HCl gewonnenen KW-stoff identisch ist, war nicht festzustellen. — *Propionylmesitylen*, $(CH_3)_3^{1,3,5}C_6H_2(CO\cdot C_2H_5)^2$, wird zu 70% der berechneten Menge erhalten, wenn man 50 g $AlCl_3$ mit 100 g trockenem PAe. überschichtet, 60 g Propionylchlorid hinzugiebt, unter Eiskühlung 50 g Mesitylen allmählich zutröpfelt, die ausgeschiedene, krystallinische Doppelverb. durch Erwärmen auf ca. 50° in Lsg. bringt u., nachdem die Hauptmenge der Salzsäure entwichen ist, das Gemisch auf Eis giefst; leicht bewegliche, scharf riechende Fl.; Kp_{13}. 125°; D^{24}_4. 0,962; wird von HJ + rotem Phosphor bei 150° in Mesitylen und Propionsäure gespalten. — Die Reduktion mit Na + A. ergab etwa 75% der Theorie an *1,3,5-Trimethyl-2-propylol-(2¹-)benzol*, $(CH_3)_3C_6H_2\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$; zähflüssiges Öl; Kp_{14}. 172°; D^{24}_4. 0,9705; bei 7-stündigem Erhitzen mit HJ auf 120° bildete sich eine bei 222—223° sd. Substanz *(n-Propylmesitylen?)*, jedoch kein Mesitylen. — Das analoge *Mesitylmethylcarbinol*, $(CH_3)_3C_6H_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, ergab dagegen unter gleichen Bedingungen ausschliefslich *Mesitylen*, bezw. bei niedrigerer Temperatur und kürzerer Dauer der Rk. Mesitylen und *Äthylmesitylen* (Kp. 208 bis 210°). — Phenylurethan des 1,3,5-Trimethyl-2-propylol-(2¹-)benzols, $C_{19}H_{23}O_2N$. Nadeln aus A.; F. 141°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., h. A., Eg., Lg. — Bei 10 stündigem Kochen mit Pyridin lieferte das Chlorid des Carbinols 75% der theoretischen Menge an *1,3,5-Trimethyl-2-propen-(2¹-)ylbenzol*, $(CH_3)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$; terpentinähnlich riechende, leicht bewegliche Fl.; Kp_{13}. 103°; $D^{17,5}_4$. 0,9003. — *Nitrosochlorid*, $C_{12}H_{16}\cdot NOCl$. Kryställchen; F. 146,5°; l. in Bzl., Chlf., h. Ä., A., Eg.; unl. in Lg.

Das schon von CLAUS (J. pr. Chem. [2] **46**. 474) erwähnte *4-Butyryl-1,3-xylol*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_3H_7$, ist ein dünnfl. Öl; Kp_{17}. 135°; $D_4^{21,5}$. 0,9691; wird von $KMnO_4$ zur *m-Xylylglyoxylsäure*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot COOH$, u. anderen öligen Prodd. oxydiert; beim Erhitzen mit Toluidin zerfiel die Glyoxylsäure in *m-Xylylaldehyd*, $(CH_3)^{2,4}C_6H_3\cdot CHO$, und CO_2. — Die Reduktion des Ketons ergab 75% der Theorie an *1,3-Dimethyl-4-butylol(4¹)-benzol*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot C_3H_7$; dickfl. Öl von schwachem Geruch; Kp_{14}. 134°; D_4^{18}. 0,9611. — Durch siebenstündiges Kochen mit Pyridin ging das *Chlorid*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CHCl\cdot C_3H_7$ (Kp_{14}. 129°), dieses A. in *1,3-Dimethyl-4-buten(4¹)-ylbenzol*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot C_2H_5$, über; leicht bewegliche, mandelartig riechende Fl.; Kp_{21}. 114°; D_4^{19}. 0,8937. — *Nitrosochlorid*, $C_{12}H_{16}\cdot NOCl$. Nädelchen; F. 135°; l. in Chlf., Bzl., Ä., h. A., Eg., Lg. — Behufs Gewinnung des *Butyrylmesitylens*, $(CH_3)_3^{1,3,5}C_6H_2(CO\cdot C_3H_7)^2$, überschichteten die Vff. 50 g $AlCl_3$ mit einer Lsg. von 70 g Butyrylchlorid in 100 g PAe., liefsen unter Eiskühlung 50 g Mesi-

tylen langsam zutropfen, erwärmten auf etwa 50°, bis die Hauptentw. der Salzsäure vorüber war, und gossen das Prod. auf Eis. Ausbeute 60 g. Gelbliches, dem Propionylmesitylen ähnlich, jedoch schwächer riechendes Öl; Kp_{14}. 140°; lieferte beim Erhitzen mit HJ auf 150° Mesitylen. — *1,3,5-Trimethyl-2-butylol(2¹)-benzol*, $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$. Ziemlich dickfl. Öl von schwachem Geruch; Kp_{19}. 147,5°; D_4^{17}. 0,964; ist gegen HJ weit beständiger als seine niederen Homologen: Beim Erhitzen mit dieser S. auf 120° entstand kein Mesitylen, sondern *n-Butylmesitylen*, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot C_4H_9$ (Kp. 237—241°), welches auch durch 18stündiges Kochen von 10 g Propylmesitylcarbinol mit 40 ccm HJ (Kp. 127°) u. 4 g rotem Phosphor gewonnen wurde. — Erst bei siebenstündigem Erhitzen des Carbinols mit HJ auf 200° wurde ausschließlich Mesitylen erhalten. — Mit Phenylisocyanat reagiert das Mesitylpropylcarbinol ebenfalls schwerer als die vorher beschriebenen Analogen: Neben größeren Mengen symm. Diphenylharnstoffs, welche durch Erwärmen des Prod. mit Bzl. entfernt werden konnten, bildete sich das Phenylurethan, $C_{20}H_{25}O_2N$, bei längerem Erhitzen äquimolekularer Quantitäten Carbinol und Phenylisocyanat in Lg.; Nädelchen aus A.; F. 119—120°. — Das Acetat des Carbinols, $C_{16}H_{22}O_2$, wurde durch Kochen mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid bereitet; flüssig; Kp_9. 140—141°; $D_4^{14,5}$. 0,976. — *1,3,5-Trimethyl-2-buten(2¹)-ylbenzol*, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH:CH \cdot C_2H_5$. Leicht bewegliches Öl von mesitylenartigem Geruch; Kp_{14}. 118—119°; D_4^{14}. 0,8953. — Nitrosochlorid, $C_{13}H_{18} \cdot NOCl$. Durch Zufügen einiger Tropfen Acetylchlorid zu einer auf 0° abgekühlten Lsg. des Styrols in Äthylnitrit gewonnen; Krystalle; F. 122 bis 122,5°; ll. in Chlf., Bzl., schwerer in Ä., Eg., A.; unl. in Lg.

Zur Darst. von *Palmitylchlorid*, $C_{14}H_{29} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$ (Kp_{17}. 194—195°), eignete sich von verschiedenen Handelsprodd. nur eine von Kahlbaum bezogene Palmitinsäure. — *m-Xylylpentadekylketon*, $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_{14}H_{29}$, wurde nach Krafft (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2269) bereitet; F. 35°; Kp_{11}. 259°. — Ergab bei der Reduktion 50 % der Theorie an *1,3-Dimethyl-4-hexadekylol(4¹)-benzol*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_{14}H_{29}$. Sich fettig anfühlende Blättchen; F. 23—24°; Kp_{20}. 267°. — *1,3-Dimethyl-4-hexadeken(4¹)-ylbenzol* (*Hexadekenyl-m-xylol*), $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot C_{14}H_{29}$. Zähfl. Öl; Kp_{17}. 254°; D_4^{20}. 0,868. — Zur Darst. von *Mesitylpentadekylketon*, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$, überschichtet man 25 g $AlCl_3$ mit einer Lsg. von 61 g Palmitylchlorid in 50 g PAe., tröpfelt unter Eiskühlung, später unter allmählicher Steigerung der Temperatur, 25 g Mesitylen ein und erwärmt schließlich auf 35°, bis die HCl-Entw. nachläßt. Warzenartige Krystallaggregate oder sich fettig anfühlende Schuppen aus A.; F. 41°; Kp_{18}. 262°. — *1,3,5-Trimethyl-2-hexadekylol(2¹)-benzol*, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot C_{15}H_{31}$. Konzentrisch gruppierte Nadeln aus A.; F. 47,5°; Kp_{16}. 274°. — Vereinigt sich nicht mit Phenylisocyanat. — Das Chlorid des Carbinols ist ein sehr dickes, gelbliches Öl, welches mit Pyridin das *1,3,5-Trimethyl-2-hexadeken(2¹)-ylbenzol* (*Hexadekenylmesitylen*) liefert. Angenehm riechende Nadeln; F. 28,5—29°; Kp_{23}. 260°; mit HJ bei 200° entstand kein Mesitylen; ein Nitrosochlorid war nicht erhältlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2245—62. 21/6. [26/5.] Univ. Lab. Heidelberg.) Stelzner.

August Klages, *Synthese ungesättigter Phenoläther*. Die Darst. derartiger Verbb., welche sich häufig in äth. Ölen finden, gelang auf dem in voranstehendem Ref. für die Gewinnung der Styrole beschriebenen Wege. — *Propionylanisol*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5$, ist von Gattermann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1129), neben viel Dianisylpropylen, aus Anisol u. Propionylchlorid erhalten worden; zu seiner Bereitung empfiehlt sich das folgende Verf.: Zu einer mit 80 g $AlCl_3$ versetzten, auf —5° abgekühlten Lsg. von 80 g Propionylchlorid in 200 g PAe. fügt man unter stetigem Schütteln 60 g Anisol in kleinen Anteilen, entfernt nach dem Ablauf der heftigen Rk. die Eiskühlung, überläßt die Mischung 5 Stdn. sich selbst und zers. dann die

als gelbbraunes, schweres Öl abgeschiedene Doppelverb. mit Eis. Ausbeute 55 g an reinem Keton vom Kp_{14}. 148°, das beim Abkühlen zu Krystallen erstarrt. — Die Reduktion mit Na + A. lieferte 60% der Theorie an *1-Propylol-(1¹)-4-methoxybenzol*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$; dickflüssiges Öl von süfslichem, anisartigem Geschmack; Kp_{16}. 141—142°; D^{17}. 1,042; wl. in W. — Phenylurethan, $C_{17}H_{19}O_3N$. Derbe Tafeln aus A. + Lg.; F. 74°. — Das Acetat, $C_{12}H_{16}O_3$ (Kp_{20}. 156°; D^{16}. 1,005) ergiebt beim Erwärmen mit alkoh. Kali oder 10-stündigem Kochen mit Pyridin *Anethol [1-Propen-(1¹)-yl-4-methoxybenzol]*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_3$. — Zur Charakterisierung des letzteren ist das *Nitrosochlorid* besonders geeignet, welches sich in Krystallen vom F. 117° abschied, als einige Tropfen Acetylchlorid zu einer auf 0° abgekühlten Lsg. von Anethol in Äthylnitrit hinzugegeben wurden. Durch Einleiten von NOCl in Anethol hat TILDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 169; J. Chem. Soc. London **65**. 330) ein Nitrosochlorid vom F. 127° erhalten. — Bei der Darst. des *4-Propionylphenetols*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5$, aus Phenetol, Propionylchlorid u. $AlCl_3$ darf die Temperatur nicht höher als +5° steigen, auch empfiehlt es sich, das Reaktionsprod. sofort beim Nachlassen der HCl-Entw. zu verarbeiten. Zähfl. Öl von süfslich brennendem Geschmack; Kp_{10}. 144,5—145,5°, Kp_{15}. 150°; D_4^{22}. 1,0222; etwas l. in W. — Phenylurethan, $C_{18}H_{21}O_3N$. Verfilzte Nadeln; F. 82°. — Beim Kochen des Carbinols mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid + Na-Acetat bildete sich, neben Anäthol, das Acetat, $C_{13}H_{18}O_3$, eine wasserhelle, fast geruchlose Fl. vom Kp_{17}. 161°. — Durch Kochen mit Pyridin wird aus dem Acetat *Anäthol [1-Propen-(1¹)-yl-4-äthoxybenzol]*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_3$, gewonnen, welches sich aus dem bei 0° mittels HCl gewonnenen Chlorid des Carbinols durch Destillation im Vakuum bereiten läfst. Glänzende Blättchen von anisartigem Geruch und Geschmack aus Alkohol; Kp_{18}. 134—136°, Kp_{760}. 242°; flüchtig mit Wasserdampf. — *Nitrosochlorid*, $C_{11}H_{14}O \cdot NOCl$. Glänzende Krystalle; F. 115,5°; unl. in A., Eg., Ä. — *4-Propionyl-1-isobutoxybenzol*, $C_4H_9O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5$, aus Phenolisobutyläther und Propionylchlorid in Ggw. von $AlCl_3$. Tafeln aus A.; F. 52°; Kp_{14}. 172—174°. — Oxim, $C_{13}H_{19}O_2N$. Krystalle aus A.; F. 49°. — *1-Propylol-(1¹)-4-isobutoxybenzol*, $C_4H_9O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. Ölige Fl. von schwachem Geruch und brennendem Geschmack; Kp_{14}. 164—165°. — Phenylurethan, $C_{20}H_{25}O_3N$. Nadeln aus A.; F. 57°. — *4-Butyrylphenetol*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_3H_7$, aus Phenetol u. Butyrylchlorid in Ggw. von $AlCl_3$; schwach riechende Krystalle; Kp_{22}. 173—174°. — *1-Butylol-(1¹)-4-äthoxybenzol*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$. F. ca. 22°; Kp_{22}. 164—166°; D^{19}. 1,003. — 20 g Carbinol wurden bei 0° 10 Stdn. mit HCl-Gas behandelt und das rohe Chlorid 6 Stdn. mit Pyridin gekocht; das so entstehende *1-Buten-(1¹)-yl-4-äthoxybenzol*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_2H_5$, ist ein angenehm aromatisch riechendes Öl; Kp_{12}. 123—124°; D^{20}. 0,9452. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2262—67. 21/6. [26/5.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

Th. Zincke und **Fr. Leisse**, *Über die Einwirkung von Brom auf p-Oxyzimmtsäure: Tetrabrom-p-oxyzimmtsäure, p-Vinyl- und p-Äthylphenolbromide.* Die Unters. der p-Oxyzimmtsäure wurde in der Erwartung unternommen, dafs diese Säure, wie die p-alkylierten Phenole, Pseudobromide liefern werde, und dafs es möglich sein müsse, von ihr ausgehend zu Derivaten des p-Vinylphenols zu gelangen. Beide Voraussetzungen haben sich bestätigt.

Experimenteller Teil. *p-Oxyzimmtsäure.* Besser als nach dem von TIEMANN und HERZFELD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 65) und von EIGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2529) vorgeschlagenen Methoden läfst sich diese Säure auf folgende Weise darstellen. 50 g p-Oxybenzaldehyd, 80 g wasserfreies Natriumacetat u. 150 g Anhydrid werden auf dem Sandbade 4—5 Stdn. lang in gelindem Sieden erhalten. Die durch Eingiefsen in W. abgeschiedene Acetyl-p-oxyzimmtsäure wird mit verd. NaOH verseift. Lange, weifse Nadeln (aus h. W.), F. 206°. — *Methylester*, $C_{10}H_{10}O_3$.

In der üblichen Weise dargestellt. Weiße Nadeln (aus h. W.), F. 137°. Ll. in Ä., Eg., A., wl. in Bzl.

Einwirkung von Br auf p-Oxyzimmtsäure. Bei der Einw. von überschüssigem Br auf p-Oxyzimmtsäure entsteht nicht, wie EIGEL (l. c.) angiebt, ein Tri-, sondern ein Tetrabromderivat *3,5,4-Dibromoxyphenyl-1,2-dibrompropionsäure* $[C_6H_2(CHBr\cdot CHBr\cdot COOH)^1Br_2^{3,5}OH^4$ oder die entsprechende Chinonformel]. B. 10 g p-Oxyzimmtsäure in 70 ccm Eg. gelöst, werden unter Kühlung mit 15 ccm Br versetzt und nach der Einw. kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Weiße Nadeln (aus h. Eg.), F. 191°. Ll. in A., Ä., h. Eg.; wl. in Bzl.; swl. in Bzn. Verss., die Einw. von Br auf die Seitenkette zu beschränken, verliefen negativ. Die Tetrabromoxysäure zeigt in ausgesprochener Weise das Verhalten eines Pseudobromids. Abweichend reagiert sie mit wss. Aceton. An Stelle der zu erwartenden Oxyverb. wird unter Abspaltung von CO_2 und HBr p-Bromvinyldibromphenol gebildet. Durch Reduktion mit HJ wird die Tetrabromoxysäure in *Dibromoxyphenylpropionsäure*, $C_9H_8O_3Br_2$, übergeführt, die zuerst von STÖHR (LIEBIG's Ann. **225**. 65) aus Hydrozimmtsäure dargestellt worden ist. F. 114° (STÖHR 107—108°). — *Methylester*. Weiße Nadeln (aus h. Bzn.), F. 55°. — *3,5,4-Dibromoxyphenyl-2,1-methoxybrompropionsaures Methyl*, $C_6H_2(CHOCH_3\cdot CHBr\cdot COOCH_3)^1Br_2^{3,5}OH^4$. B. Die Tetrabromoxysäure wird in h. CH_3OH gelöst, kurze Zeit gekocht und HCl eingeleitet. Weiße Nadeln (aus CH_3OH), F. 142°. Ll. in A., Aceton, Essigsäure, Bzl. — *Acetylverbindung*, $C_{13}H_{13}\cdot O_5Br_3$. Kurze, weiße Nadeln (aus Eg.), F. 142°. — *3,5,4-Dibromoxyphenyl-2,1-äthoxybrompropionsäure*, $C_{11}H_{13}O_4Br_3$. B. durch Kochen der alkoh. Lsg. der Tetrabromoxysäure. Glänzende, weiße Nädelchen (aus Bzl.-Bzn.), F. 174°. Ll. in A., Eg., Bzl.; swl. in Bzn. Die *Acetylverbindung des Methylesters*, $C_{14}H_{15}O_5Br_3$, wurde aus dem als dickes Öl erhaltenen* Ester dargestellt. Dicke, weiße Blättchen (aus A.), F. 119°.

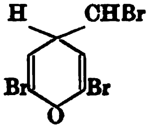
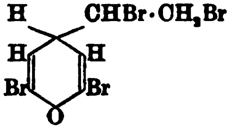
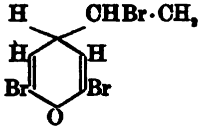
p-Bromvinyldibromphenol und Umwandlungsprodukte. Tetrabromoxypropionsäure spaltet leicht HBr u. CO_2 ab u. geht in *p-Bromvinyldibromphenol*, $C_6H_2(OH)^1Br_2^{2,6}(CH:CHBr)^4$, über. Darst. Die Tetrabromoxysäure wird in etwas A. suspendiert und 10%ige alkoh. KOH zugesetzt, bis sich eine Probe klar in W. löst. Weiße, seidenglänzende Nadeln (aus Essigsäure + W.), F. 110°. Ll. in Bzl., A., Eg.; l. in Bzn. Ist sehr beständig, spaltet beim Erhitzen mit $NaOC_2H_5$ auf 130° keinen HBr ab.

Wird das p-Bromvinyldibromphenol in Eg. mit überschüssigem Br stehen gelassen, so geht es in *Pseudo-p-1,2-tribromäthyl-3,5-dibromphenol* (Pseudopentabrom-p-äthylphenol) (I.) über. Farblose, sternförmig gruppierte Nadeln, F. 106—107°. Ll. in Bzl., Eg., Aceton; wl. in Bzn. Diese Verb. ist von ZINCKE und SIEBERT einmal durch direkte Einw. von Br auf p-Äthylphenol an Stelle des gewöhnlich sich bildenden Pentabromids (vergl. S. 265) erhalten worden. Verhält sich gegen Soda und Alkali, AA., wss. Aceton, Essigsäure wie die beschriebenen Pseudobromide. Durch Zn und HBr in äth. Lsg. wird es zum Vinylderivat reduziert. Umwandlungsprodukte: *p-2,1-Dibromoxyäthyl-3,5-dibromphenol*, $C_6H_2(CHOH\cdot CHBr_2)^1Br_2^{3,5}OH^4$. Farblose, konzentrisch gruppierte Nadeln (aus Bzl.-Bzn.), F. 147—148°. Ll. in den üblichen organ. Lösungsmitteln außer Bzn. — *Diacetylverbindung*. Dicke, farblose Prismen, F. 103°. — *p-2,1-Dibrommethoxyäthyl-3,5-dibromphenol*, $C_9H_8O_2Br_4$. Zu Warzen vereinigte, farblose Nadeln, F. 72°. Ll. in den üblichen Lösungsmitteln, in Alkali und in Sodalsg.

Pseudo-p-1,2-dibromäthyl-3,5-dibromphenol (Pseudotetrabrom-p-äthylphenol) (II.) entsteht aus p-Bromvinyldibromphenol durch Addition von HBr. Sternförmig gruppierte, farblose Nadeln, F. 123°. Ll. in Bzl., Chlf., Eg.; l. in Bzn. Auch dieses Pseudobromid ist einmal direkt aus p-Äthylphenol erhalten worden. — Umwandlungsprodd.: *p-2,1-Bromoxyäthyl-3,5-dibromphenol*, $C_8H_7O_2Br_3$. Kleine, scheinbar monokline Säulen, F. 107°.

Ll. in Eg., A., Aceton, Bzl.; wl. in Bzn. L. in Soda u. Alkali. — *Diacetylverbindung*, $C_{12}H_{11}O_4Br_3$. Derbe, farblose Krystalle (aus Bzn.), F. 103°. — *p-2,1-Brommethoxyäthyl-3,5-dibromphenol*, $C_9H_9O_2Br_3$. Weifse, konzentrisch gruppierte Nädelchen (aus Bzn.), F. 112°. Ll. in Eg., A., Bzl.; l. in Bzn. und in Alkalien. — *p-2,1-Bromäthoxyäthyl-3,5-dibromphenol*, $C_{10}H_{11}O_2Br_3$. Kleine, weifse Täfelchen, F. 86°. Ll. in Eg., Bzl., A.; l. in Bzn. u. Alkalien. — *p-Vinyl-3,5-dibromphenol*, $C_6H_2(CH{=}CH_2)^1\cdot Br_2{}^{3,5}OH^4$, entsteht durch Reduktion des Pseudotetrabromids, mit Zn und HBr in äth. Lsg. Weifse Blättchen (aus verd. A.), F. 73—74°. Sll. in den üblichen organ. Lösungsmitteln aufser Bzn. — *Acetylverbindung*, $C_{10}H_8O_2Br_2$. Weifse Blättchen (aus Bzn.), F. 76—77°.

Pseudo-p-1-bromäthyl-3,5-dibromphenol (Pseudotribromäthylphenol) (III.) entsteht

I.  II.  III. 

aus p-Vinyldibromphenol durch Addition von HBr. Wurde nur als Öl erhalten. Reagiert aufserordentlich leicht mit W. und AA. — Umwandlungsprodukte: *p-1-Oxyäthyl-3,5-dibromphenol*, $C_8H_8O_2Br_2$. Kleine, rechtwinkelige Tafeln (aus Bzl.), F. 149°. Ll. in Eg. und A.; wl. in Ä. und Bzl.; swl. in Bzn. L. in Alkalien. — *Diacetylverbindung*, $C_{12}H_{12}O_4Br_2$. Kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 55—56°, sll. in den organ. Lösungsmitteln. — *p-1-Methoxyäthyl-3,5-dibromphenol*, $C_9H_{10}O_2Br_2$. Derbe Nadeln (aus Bzn.), F. 100—101°. Ll. in Bzl., Ä., A., Eg.; l. in Bzn. — *p-1-Äthoxyäthyl-3,5-dibromphenol*, $C_{10}H_{12}O_2Br_2$. Dicke, prismatische Krystalle (aus Bzn.), F. 99—100°. Beide Äther ll. in Alkali. (LIEBIG's Ann. **322**. 220—38. 29/5. [18/3.] Chem. Inst. d. Univ. Marburg.) ALEXANDER.

N. Zelinsky und **J. Gutt**, *Ersatz von Zink durch Magnesium bei einigen synthetischen Reaktionen*. Die Einw. von Zink auf halogenierte Fettsäureester bei Ggw. von Aldehyden und Ketonen ist zuerst von REFORMATSKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1210; **28**. 2842; C. **96**. I. 25), später von BARBIER und BOUVEAULT, TIEMANN, WALLACH u. A. zur Darst. von Oxysäuren und deren Umwandlungsprodd. verwertet worden. — Die Vff. haben nun gefunden, dafs man bei diesen Synthesen das Zink vorteilhaft durch *Magnesium* ersetzt; sie erwärmten je 1 Mol.-Gew. Keton u. Ester mit 1 Atomgew. Mg in dem 2—3-fachen Vol. des Gemisches Ä. gelinde, zerlegten die sich abscheidenden, bald dickflüssigen, bald krystallinischen Doppelverbb. mit stark verd. Essigsäure, extrahierten die Oxysäureester mit Ä., wuschen sie mit Soda, trockneten und destillierten im Vakuum über etwas Mg. — So erhielten sie: Aus 11,2 g *1-Methyl-3-cyklohexan* (I.) + 16,7 g Bromessigester + 2,4 g Mg 14 g *1-Methyl-3-cyklohexanol-3-essigsäureäthylester* (II.); Kp_{11}. 118—119°; $D^{19}{}_4$. 0,9984; $n_D{}^{19}$ = 1,4529; Molekularrefraktion 54,18; α_D = —0° 23′ (l = 0,25 dcm). — Mit α-Brom-

I. $CH_2{<}{\begin{smallmatrix}CH(CH_3)-CH_2\\ CH_2-\!\!-\!\!-\!\!-CH_2\end{smallmatrix}}{>}CO$ II. $CH_2{<}{\begin{smallmatrix}CH(CH_3)-CH_2\\ CH_2-\!\!-\!\!-\!\!-CH_2\end{smallmatrix}}{>}C{<}{\begin{smallmatrix}OH\\ CH_2\cdot CO_2C_2H_5\end{smallmatrix}}$

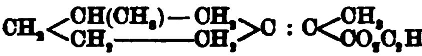
propionester und Mg lieferte dasselbe Keton 30% der Theorie an *1-Methyl-3-cyklohexanol-3-propionsäureäthylester* (III.). — Die Ausbeute an diesem Ester ist bei An-

III. $CH_2{<}{\begin{smallmatrix}CH(CH_3)-CH_2\\ CH_2-\!\!-\!\!-\!\!-CH_2\end{smallmatrix}}{>}C{<}{\begin{smallmatrix}OH\\ CH(CH_3)\cdot CO_2C_2H_5\end{smallmatrix}}$

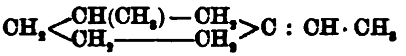
wendung von Zink (BRAUN, LIEBIG's Ann. **314**. 168; C. **1901**. I. 383) sehr gering; sie steigt aber bis auf 45%, wenn man α-Jodpropionester und Mg verwendet. Der Ester (III.) siedet unter 10 mm Druck bei 123—124°; $D^{19}{}_4$. 0,9979; $n_D{}^{18}$ = 1,4580;

Molekularrefraktion 58,52; $\alpha_D = +0^\circ\ 14'$ ($l = 0{,}25$ dcm). — Die als Zwischenprod. auftretende, krystallinische, in Benzol l., in Lg. unl. Doppelverb. besitzt die Zus. $2BrMg \cdot O \cdot C_7H_{12} \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5 + (C_2H_5)_2O$. — Durch 2—3-stünd. Digerieren mit krystallisierter Oxalsäure (ZELINSKY, ZELIKOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3249; C. **1901**. II. 1157) anhydrisiert sich der Ester (III.) zu dem *1-Methylcyklohexan-3-äthylidencarbonsäureester* (IV.); Kp_{11}. 103—104°; D^{16}_4. 0,9487; $n_D^{16} = 1{,}4606$; Molekularrefraktion 56,64; $[\alpha]_D = +48{,}41^\circ$. — Bei längerer Einw. der Oxalsäure geht der ungesättigte Ester in *1-Methyl-3-äthylidencyklohexan* (V.) über; Kp. 150—151°

IV.

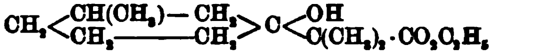


V.



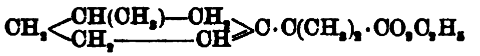
(korr.); D^{19}_4. 0,8154; $n_D^{19} = 1{,}4538$; Molekularrefraktion 41,16; $[\alpha]_D = 56{,}63^\circ$. — Aus 28 g 1-Methyl-3-cyklohexanon, 29 g α-Bromisobuttersäureester und 6 g Mg ergaben sich 31 g *1-Methylcyklohexanol-3-isobuttersäureäthylester* (VI.), welchen BRAUN

VI.



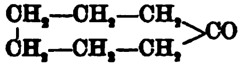
bei Verwendung von Zink überhaupt nicht in reiner Form erhalten konnte. Kp_{12}. 131—132°; D^{18}_4. 1,0000; $n_D^{18} = 1{,}4626$; Molekularrefraktion 62,81; $\alpha_D = +0^\circ\ 24'$ ($l = 0{,}25$ dcm). — Mit krystallisierter Oxalsäure lieferte dieser Ester, ebenfalls in reichlicher Menge, den *1-Methylcyklohexen-3-dimethylessigsäureäthylester* (VII.); Kp_{11}.

VII.

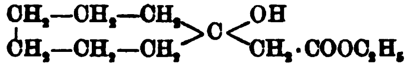


110—112°; D^{16}_4. 0,9460; n_D^{18} 1,4619; Molekularrefraktion 61,03; $[\alpha]_D = +45{,}59^\circ$. — Aus 12 g *Cykloheptanon* (*Suberon;* VIII.), 17 g Bromessigester und 2,5 g Mg wurden 11 g *1-Cykloheptanol-1-essigsäureäthylester* (IX.) gewonnen; Kp_{11}. 133—134°; D^{17}_4.

VIII.



IX.



1,0392; $n_D^{17} = 1{,}4686$; Molekularrefraktion 53,56. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2140 bis 2144. 21/6. [30/5.] Lab. f. organ. u. analyt. Chemie d. Univ. Moskau.) STELZNER.

K. Stephan und **J. Helle**, *Über ein neues Terpineol vom Schmelzpunkt 32° ($\Delta^{8,9}$-Terpen-1-ol)*, (Kurzes Ref. nach SCHIMMEL & Co., Aprilbericht **1901**; s. C. **1901**. I. 1008 und nach WALLACH, Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1902**. 92; s. C. **1902**. I. 1296.) Das von den Vff. aus dem flüssigen Terpineol des Handels isolierte neue Terpineol vom F. 32° (I) (kann auch als tertiäres Carvomenthenol bezeichnet werden) giebt mit 1%ig. k. Permanganatlsg. das *1,8,9-Trioxyhexahydrocymol* (II.), $C_{10}H_{20}O_3$, Prismen, F. 118—118,5°, aus Essigäther und Bzl., zll. in W. Aus diesem Glycerin entsteht bei Oxydation mit schwefelsaurer CrO_3-Lsg. *p-Methyl-p-oxyhexahydroacetophenon* (III.), $C_9H_{16}O_2$, schwach riechendes Öl, und zugleich (aus dem Oxyketon durch Wasserabspaltung) *p-Methyltetrahydroacetophenon* (IV.), $C_9H_{14}O$, Kp_4. 68,5—70°, D^{15}. 0,9435, $n_D^{15} = 1{,}474\,21$, dessen Geruch an Amylacetat erinnert (Reinigung mittels der Bisulfitverb.; Trennung beider Ketone durch fraktionierte Dest. im Vakuum). Das Oxyketon, $C_9H_{16}O_2$ (wie auch das Glycerin, $C_{10}H_{20}O_3$), giebt mit Br und Natronlauge *Hexahydro-p-oxytoluylsäure* (V.), F. 143° (*Phenylurethan*, F. 162 bis 163°). Die Säure ist im Vakuum unzers. destillierbar; unter Atmosphärendruck entsteht aus ihr das *Lakton* $C_8H_{12}O_2$, Blättchen, F. 68—69°, aus PAe. Sie geht ferner beim kurzen Erwärmen mit 20%ig. H_2SO_4 in *Tetrahydro-p-toluylsäure* (VI.), $C_8H_{12}O_2$, Blättchen, F. 98—99°, mit konz. H_2SO_4 dagegen in p-Toluylsäure über. — Aus dem Keton $C_9H_{14}O$ erhält man mit Br u. NaOH ebenfalls Tetrahydro-p-toluyl-

säure. — Nachstehende Formeln veranschaulichen die Oxydations- und Wasserabspaltungsvorgänge:

I. $CH_3\cdot COH<{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C<{}^{CH_3}_{CH_2}$

II. $CH_3\cdot COH<{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot COH<{}^{CH_3}_{CH_2OH}$

III. $CH_3\cdot COH<{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO\cdot CH_3$

IV. $CH_3\cdot C<{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}>CH\cdot CO\cdot CH_3$

V. $CH_3\cdot COH<{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot COOH$

VI. $CH_3\cdot C<{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}>CH\cdot COOH$.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2147—58. 21/6. [29/5.] Lab. von SCHIMMEL & Co. Berlin und Leipzig.) v. SODEN.

C. Martine, *Über die Isomerie bei den Benzylidenmenthonen und über die Darstellung einer mit der Dihydrocamphersäure identischen α-Methyl-α'-isopropyladipinsäure.* Aus den öligen Prodd., welche bei den verschiedenen für Benzylidenmenthon (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 41; C. **1901**. II. 416) angegebenen Darstellungsverff. entstehen, konnte Vf. zwei *stereoisomere Benzylidenmenthone* isolieren. Das eine, welches leicht und in gröfserer Menge abgeschieden werden konnte, krystallisiert in Tafeln vom F. 51°, l. in Ä., A., PAe. etc., $[\alpha]_D = -185{,}50°$ (in 6%ig. alkoh. Lsg.). Das Oxim bildet feine Nadeln vom F. 172°. Das zweite Isomere, welches bisher nur in geringer Menge erhalten wurde, krystallisiert in langen Nadeln vom F. 47°, leichter l. als das erstere, $[\alpha]_D = -258{,}5°$ (in 6%ig. alkoh. Lsg.). Das Oxim schm. bei 153°. Das Gemisch der beiden Benzylidenmenthone schm. bei 28°, das der beiden Oxime bei 145—147°. — Das Benzylidenmenthon vom F. 51° wird durch $KMnO_4$ in verd. wss. Lsg. gemäfs der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O:CH\cdot C_6H_5 + 4O + H_2O = C_6H_5COOH + C_{10}H_{18}O_4$$

zu Benzoësäure und *α-Methyl-α'-isopropyladipinsäure*, $COOH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot COOH$, vom F. 105°, oxydiert. Diese α-Methyl-α'-isopropyladipinsäure ist identisch mit der von CROSSLEY u. PERKIN (J. Chem. Soc. London **73**. 23; C. **98**. I. 505) beim Schmelzen von Camphersäure mit KOH erhaltenen *Dihydrocamphersäure*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1437—39. [16/6.*].) DÜSTERBEHN.

C. Liebermann, *Über Beizenfarbstoffe der Bittermandelölgrün- und der Rosamingruppe.* Ersetzt man den Benzaldehyd durch den nach dem Verf. von WEGSCHEIDER (Monatshefte f. Chemie **14**. 382) für wissenschaftliche Zwecke aus Piperonal genügend leicht zugänglichen *Protokatechualdehyd*, $(HO)_2{}^{3,4}C_6H_3\cdot CHO$, so gelingt es, auch in der Bittermandelölgrün- und Rosaminreihe zu auf Beizen ziehenden Farbstoffen zu gelangen. — Nach dem bekannten Verf. bildete sich aus Dimethylanilin und Protokatechualdehyd ein Leukoprod., das bei der Oxydation einen metallglänzenden, violettblauen Farbstoff (wohl ein *Dioxybittermandelölgrün*) ergab, welcher Baumwolle auf Thonerde violett bis blau, auf Eisenbeize schwärzlichviolett anfärbte, aber auch auf ungebeizte Baumwolle und Seide, und zwar mit schön blauvioletter Nüance, aufzog. — In ähnlicher Weise wurde aus m-Dimethylaminophenol und Protokatechualdehyd ein rotes *Dioxyrosamin* gewonnen, das Thonerde violettstichig rot, Eisenoxyd grauviolett anfärbte. — Die Reindarst. der neuen Farbstoffe ist ihrer Doppelnatur als S. und Base wegen schwierig. — Die Abänderung der grünen Farbe des Malachitgrüns in blau entspricht dem schon bekannten Einflufs der Hydroxylgruppen (vgl. Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1040; C. **1901**. I. 1165); analog ist die Wirkung von 2 Chloratomen: Aus Dichlorbenzaldehyd und Dimethylanilin entsteht das „Firnblau“ des DRP. 71370. — Die Monooxymalachitgrüne („Patentblau“ des DRP. 46384) färben keine Beizen, und auch deren Sulfosäuren ziehen nur auf einige der SCHEURER'-

schen Beizen auf (vgl. Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1490; C. **1902**. I. 1257). — Beizenfärbende Farbstoffe der Bittermandelölgruppe sind dagegen bereits von der Bad. Anilin- und Sodafabrik (DRP. 59868) durch Kondensation von Michler'schem Keton mit Pyrogallol und Dioxynaphtalin erhalten worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2301—3. 21/6. [7/6.*] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) Stelzner.

A. Jorissen, *Zur Unterscheidung von α- und β-Naphtol.* Zur Unterscheidung von α- und β-Naphtol diente bisher die Farbenrk. mit Eisenchlorid, durch welches α-Naphtol violett gefärbt wird. Vf. hat eine neue und einfache unterscheidende Rk. gefunden. Giebt man in einem Reagensglase zu etwas Naphtol 2 ccm einer wss. Jodjodkaliumlsg., dann Ätznatronlsg. im Überschufs, so giebt β-Naphtol eine klare ungefärbte Fl., α-Naphtol eine trübe, intensiv violett gefärbte Fl. Ein Gemisch beider Naphtole zeigt sich dem Gehalte an α-Naphtol entsprechend gefärbt. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 217—19. 15/6.) Woy.

A. Werner, *Beitrag zur Chemie des Phenanthrens.* Unter Mitwirkung von **B. Löwenstein, A. Wack, T. Frey, M. Kunz, K. Rekner, A. Ney, H. Heil, A. Scherrer, H. Schwabacher, J. Kunz** und **A. Grob**. (Fortsetzung von S. 56.) Über Phenanthrolchinone. Die Darst. dieser Verbb. ist deshalb von Bedeutung, weil es möglich erscheint, von ihnen aus zum Morpholchinon zu gelangen. 3-Phenanthrolchinon (I.) (resp. sein Acetylderivat) wird in erster Linie durch Oxydation des 3-Acetylphenanthrols erhalten; dabei entsteht aber auch in erheblicher Menge ein als Diphenanthrylverb. aufzufassendes Nebenprod. Es kann aber auch aus dem bei der Einw. von HNO_3 auf 10-Bromphenanthren entstehenden Nitrophenanthrenchinon gewonnen werden, wodurch für dieses die Konstitution als 3-Nitrophenanthrenchinon bewiesen wird. Die aus diesem 3-Phenanthrolchinon — von dem 2-Isomeren unterscheidet es sich deutlich durch seine Unfähigkeit, in alkal. Lsg. durch Alkylsulfate alkyliert zu werden — gewonnenen Verbb. sind identisch mit den nach der Synthese von Pschorr darstellbaren Phenanthrenderivaten.

Sowohl in das 3-Phenanthrolchinon als auch in sein Acetylderivat läfst sich eine Nitrogruppe einführen, jedoch ist die Ausbeute an Nitroverb. nur gering; die Darst. eines Dioxyphenanthrenchinons in gröfserem Mafsstabe ist somit noch nicht möglich gewesen.

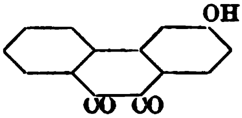
2-Phenanthrolchinon (II.) entsteht bei der Oxydation der Acylderivate des 2-Phenanthrols; es ist identisch mit dem von Anschütz aus 2-Nitrophenanthenchinon dargestellten Phenanthrolchinon und unterscheidet sich vom 3-Isomeren durch seine schwarzbraune Farbe. Sein Methyläther liefert bei der Dest. mit Natronkalk 2-Methoxyfluoren und 2-Methoxyfluorenon.

3-Phenanthrolchinon (I.). Läfst sich durch Verseifen oder noch einfacher durch Lösen des *Acetyl-3-phenanthrolchinons* in $NaHSO_3$-Lsg. (wobei Abspaltung des Acylrestes stattfindet), sowie ferner aus 3-Amidophenanthrenchinon durch Einw. von salpetriger S. gewinnen; es sublimiert in ziegelroten, alizarinähnlich aussehenden, langen Nadeln. — *Acetyl-3-phenanthrolchinon.* B. aus Acetylphenanthrol durch Oxydation mittels CrO_3 in Eisessiglsg. bei 50°; goldglänzende Nadeln (aus Eg.), F. 199—201°. — *Oxyacetylphenanthrolphenazin.* B. aus gleichen Molekülen o-Phenylendiamin und Acetylphenanthrolchinon in alkoh.-eisessigsaurer Lsg.; gelbe, voluminöse Nadeln (aus A. + Bzl.), F. 223—225°. Giebt beim Verseifen mittels alkoh. Kali *Oxyphenanthrolphenazin*, gelbes, bei 340° noch nicht schmelzendes, krystallinisches Pulver (aus Pyridin + W.), das in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unl. ist. — *Acetylphenanthrolchinonmonohydrazon.* B. aus Acetylphenanthrolchinon und 1 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin; hellrote Nadeln (aus Eg.), F. 207—209°. Geht durch Einw. von alkoh. KOH in *3-Phenanthrolchinonmonohydrazon* über, feine, rote

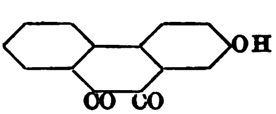
Nadeln (aus Eg.), F. 235—238°. — *Benzoylphenanthrolchinon.* B. durch Oxydation von 3-Benzoylphenanthrol mittels CrO_3 in essigsaurer Lsg.; gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 224—226°. — *Oxybenzoylphenanthrolphenazin.* B. aus gleichen Molekülen Benzoylphenanthrolchinon und o-Phenylendiamin in alkoh.-essigsaurer Lsg.; Blättchen oder (aus A.) amorphes, gelbes Pulver, F. 234—236°. — *Benzolsulfurylphenanthrolchinon.* B. aus Benzolsulfurylphenanthrol durch Oxydation mittels CrO_3 in Eg.; tiefgelbe Blättchen (aus Eg.), F. 216—218°. — Gleichfalls durch Oxydation mittels CrO_3 in essigsaurer Lsg. bei 50—60° werden (mit schlechter Ausbeute) erhalten: aus Methylphenanthrol *3-Methylphenanthrolchinon*, dunkel orangerote Nadeln (aus Eg.), F 204 bis 205° (wohl identisch mit der von Pschorr dargestellten Verb. vom F. 206°; Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 157; C. **1900**. I. 471), aus 3-Äthylphenanthrol *3-Äthylphenanthrolchinon*, orangefarbene Nadeln (aus Eg. oder A.), F. 207—208°. Es ist identisch mit dem durch innere Kondensation der (α-)p-Äthoxyphenyl-o-amidozimmtsäure entstehenden 3-Äthoxyphenanthrenchinon.

Synthese des 3-Äthoxyphenanthrenchinons nach Pschorr. *p-Äthoxybenzylcyanid.* B. aus p-Oxybenzylcyanid, Jodäthyl u. alkoh. KOH; neben *p-Äthoxyphenylessigsäureamid*, weiße Blättchen (aus W.), F. 184°, durch Äthylierung des p-Oxybenzylcyanids mittels Äthylsulfat. Weiße Blättchen (aus verd. A.), F. 47°; ist unter vermindertem Drucke unzersetzt destillierbar und liefert beim Verseifen *p-Äthoxyphenylessigsäure*, farblose Blätter (aus verd. A. oder h. W.), F. 89°. — *p-Äthoxyphenyl-o-nitrozimmtsäure*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. molekulare Mengen von o-Nitrobenzaldehyd u. dem getrockneten Na-Salz der p-Äthoxyphenylessigsäure werden mit der fünffachen Menge Acetanhydrid in offenem Gefäße einen Tag lang auf 130—150°, oder in Druckflaschen 4—5 Stdn. lang auf 100° erhitzt; bernsteingelbe, prismatische Krystalle (aus Toluol), F. 158°. Geht durch Reduktion mittels $FeSO_4$ und Ammoniak in *p-Äthoxyphenyl-o-aminozimmtsäure* über, grünlichgelbe, blätterige Krystalle (aus A.), F. 189°, die diazotiert und mit Kupferpulver behandelt, *3-Äthoxyphenanthren-10-carbonsäure* (III.), grauweiße, blätterige Krystalle,

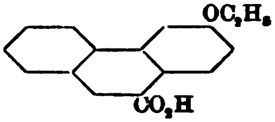
I.



II.



III.



F. 206°, liefert. Durch Oxydation mittels CrO_3 und Eg. entsteht daraus 3-Äthoxyphenanthrenchinon.

Beim Nitrieren des 3-Phenanthrolchinons entstehen verschiedene Prodd.; ein *Mononitrophenanthrolchinon*, gelbe Nädelchen (aus Eg.), F. 259—260°, bildet sich, wenn man 3-Phenanthrolchinon mit der zehnfachen Menge konz., farbloser HNO_3 (D. 1,4) langsam bis auf 50° erhitzt. Beim Kochen mit konz. HCl u. granuliertem Zinn kann diese Nitroverb. ziemlich leicht reduziert werden. Methylphenanthrolchinon läßt sich mittels rauchender HNO_3, Acetyl-3-phenanthrolchinon durch Lösen in HNO_3 (D. 1,4) nitrieren; in letzterem Falle entsteht neben einer *Mononitroverbindung*, gelbe, goldglänzende Blättchen (aus Eg.), F. 217°, ein im Aussehen von diesem nicht verschiedenes, bei 263—265° schmelzendes *Dinitroderivat.*

2-Phenanthrolchinon (II.). B. Man oxydiert Acetyl-2-phenanthrol mittels CrO_3 und Eg. und löst das acetylierte Chinon in h. konz. $NaHSO_3$-Lsg.; ferner aus 2-Amidophenanthrenchinon (nach Anschütz) mittels salpetriger S. Violettschwarze bis schwarze Nadeln (aus Eg.), F. 280—283°; l. in wenig KOH mit blauer, in mehr Lauge mit tiefgrüner Farbe. — *Acetyl-2-phenanthrolchinon.* Beim Oxydieren des Acetyl-2-phenanthrols bleibt stets ein großer Teil desselben unverändert, der sich durch Krystallisation vom acetylierten Chinon nicht trennen läßt; deswegen wurde

das Chinon durch Erhitzen mit Acetanhydrid im geschlossenen Rohre auf 120—130° oder im offenen Gefäfse auf dem Wasserbade acetyliert. Nadeln und Blättchen (aus hochsd. Lg.), F. 215—216°; spaltet beim Lösen in konz. $NaHSO_3$-Lsg. die Acetylgruppe ab unter B. von 2-Phenanthrolchinon. — *2-Benzoylphenanthrolchinon.* B. aus Benzoylphenanthrol durch Oxydation mittels CrO_3 und Eg., oder aus Phenanthrolchinon, Benzoylchlorid und KOH; hellrote, teilweise (getrocknet) hellgelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 240—242°. — *2-Phenanthrolchinonmethyläther.* Die Methylierung des 2-Phenanthrolchinons erfolgt mit Jodmethyl und Natriummethylat nur spurenweise, leichter gelingt sie mittels Dimethylsulfat bei Ggw. von KOH; tiefrote Nadeln (aus Eg.), F. 170—171°. Liefert bei der trocknen Dest. mit Natronkalk *2-Methoxyfluoren*, weifse Blättchen, F. 106—108°, u. *2-Methoxyfluorenon*, orangegelbe Nadeln (aus A.), F. 77—78°. — *2-Phenanthrolchinonäthyläther.* Darst. analog derjenigen des Methyläthers; rote Blättchen (aus Eg.), F. 160—161°.

Über Bromphenanthrenchinone. Ein *Monobromphenanthrenchinon* entsteht durch Oxydation des HAYDUCK'schen Dibromphenanthrens mittels CrO_3 in Eg.-Lsg. (dabei tritt das in der Brücke stehende Bromatom aus); undeutliche Krystalle (aus Eg.), F. 126°. Über die Stellung des Broms in diesem Bromphenanthrenchinon läfst sich bis jetzt noch nichts Bestimmtes aussagen.

Über Diphenanthrylverbindungen. Bei der Oxydation der Derivate des 3-Phenanthrols (Acylderivate und Äther) entstehen neben den Chinonen stets in beträchtlicher Menge in Bisulfitlsg. unl., intensiv gefärbte Nebenprodd. Obwohl sie nicht höher, in einzelnen Fällen sogar niedriger schmelzen als die entsprechenden Chinone, lassen sie sich vorläufig doch nicht anders als Derivate des Diphenanthrols deuten, deren B. sich folgendermafsen veranschaulichen läfst:

$$2\,\begin{matrix} C_6H_4\!-\!CH \\ RO\cdot C_6H_3\!-\!CH \end{matrix} + 2\,O_2 = \begin{matrix} C_6H_4\!-\!CO \quad OC\!-\!C_6H_4 \\ RO\cdot C_6H_3\!-\!C\!=\!=\!C\!-\!C_6H_3\cdot OR \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Dafs in ihnen Verbb. mit Carbonylgruppen vorliegen, folgt aus ihrem Verhalten gegen Reduktionsmittel; sie gehen dabei in Hydroderivate über, die leicht sich wieder in die gefärbten Oxydationsprodd. umwandeln.

Dibenzoyloxydiphenanthronylen, $(C_{14}H_7O_2\cdot OCOC_6H_5)_2$. Bleibt beim Kochen des (aus Benzoylphenanthrol) gewonnenen Benzoylphenanthrolchinons mit $NaHSO_3$-Lsg. zurück; rotgelbe Nädelchen (aus Eg.), F. 205—206°. Wird durch Zinn und alkoh. HCl zu einem farblosen, an der Luft nicht haltbaren Körper reduziert, dessen *Acetylverbindung*, weifse, glänzende Blättchen (aus Eg.) bei 225—226° schmilzt. (LIEBIG's Ann. **322**. 135—73. 11/6. Zürich. Chem. Lab. d. Univ.) HELLE.

W. Hohenemser, *Notiz zur Darstellung von Anthrachryson.* Zur Darst. von *3,5-Disulfobenzoësäure*, $C_6H_3(SO_3H)_2\cdot COOH$, erhitzten BARTH und SENHOFER (LIEBIG's Ann. **159**. 218; **164**. 109) Benzoësäure mit Vitriolöl u. wasserfreier Phosphorsäure im Rohr auf 250°; bequemer ist es, 1 Tl. Benzoësäure mit $4^1/_2$ Tln. 70°/₀ Anhydrid enthaltender Schwefelsäure 3 Stdn. im Rohr auf 250° zu erhitzen, dann die Mischung in flache Schalen auszugiefsen und auf Thon abzupressen, sobald durch Wasserentziehung ein dicker Krystallbrei entstanden ist. — Läfst man das Gemisch von Benzoësäure und rauchender Schwefelsäure 8 Tage stehen oder erhitzt es im offenen Gefäfs auf 100°, so bildet sich ausschliefslich *Monosulfobenzoësäure*, $C_6H_4(SO_3H)\cdot COOH$. — Zur Überführung in *Anthrachryson*, $(HO)_2C_6H_2{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(OH)_2$, erhitzt man die aus der Disulfosäure bereitete *3,5-Dioxybenzoësäure*, $C_6H_3(OH)_2\cdot COOH$, am besten mit ihrem zehnfachen Gewicht konz. Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2305—6. 21/6. [10/6.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

C. Schall, *Berichtigung und Aufklärung.* Die Löslichkeit von *Brasilin* und *Dimethylbrasilin* in Eg. nimmt beim Aufbewahren der Präparate sehr erheblich ab. — Bei der Darst. von *Brasileïn* durch Einw. von K-Nitrit auf Brasilin in Eg. ersetzt man die Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1433 vorgeschriebene 30°/₀ige Eg.-Lsg. des Brasilins vorteilhaft durch eine 10—16°/₀ige Lsg. — Die Reduzierbarkeit des Brasileïns durch freies Hydroxylamin (Herzig) steht in einem scheinbaren Gegensatz zu der Beobachtung des Vf.'s (l. c.), daſs sich aus Brasileïn und Hydroxylamin in Ggw. von Salzsäure *Brasileïndioxim* bildet. — Brasilin selbst wird von salzsaurem Hydroxylamin unter B. von Ammoniak u. anderen N-haltigen Prodd. angegriffen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2306. 21/6. [11/6.] Zürich.) Stelzner.

Emil Fischer, *Notizen. I. Bildung von α-Pyrrolidincarbonsäure bei der Hydrolyse des Caseïns durch Alkali.* Gegen die Möglichkeit, daſs die α-Pyrrolidincarbonsäure bei der Spaltung des Caseïns mittels HCl durch die Einw. der Mineralsäure sekundär aus anderen Prodd. entstehe, hat Vf. bereits früher (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 151; C. **1901**. II. 691) triftige Gründe angeführt. Trotzdem schien es erwünscht, zu untersuchen, ob auch bei der Hydrolyse des Caseïns durch Alkali Pyrrolidincarbonsäure gebildet wird. Dies ist thatsächlich der Fall. — 200 g Caseïn wurden 65 Stunden lang (bis zum Verschwinden der Biuretrk.) mit 1 l 10°/₀iger Natronlauge erhitzt. Die mit Salzsäure fast neutralisierte Zersetzungsfl. wurde bis zur beginnenden NaCl-Ausscheidung eingeengt, schwach mit HCl angesäuert, mit 1 l A. vermischt und nach Beseitigung des ausgeschiedenen NaCl bei 15—20 mm Druck zum dicken Sirup eingedampft. Der letztere wurde in A. gel., u. die von einer zurückbleibenden zähen M. getrennte alkoh. Lsg. mit HCl-Gas gesättigt. Die weitere Behandlung der so erhaltenen Aminosäureesterchlorhydrate erfolgte in der bekannten Weise. Aus der bei 10 mm Druck zwischen 60 und 95° übergehenden Esterfraktion wurde durch Verseifung mit W., fraktionierte Krystallisation und Überführung in die Cu-Verb. 3 g racemische und 0,7 g aktive α-Pyrrolidincarbonsäure gewonnen.

II. Quantitative Bestimmung des Glykokolls. Zur Bestimmung des Glykokolls unter den Spaltungsprodd. des Seidenfibroins und des Leims haben Vf. und seine Mitarbeiter das erstere als salzsauren Äthylester zur Wägung gebracht. Dies Verf. hat Vf. nun noch durch einige Verss. mit reinem Glykokoll geprüft. Zu diesem Zwecke wurde Glykokoll mit A. übergossen, HCl-Gas eingeleitet und das Gemenge 15 Min. lang auf dem Wasserbad erhitzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Chlorhydrat des Glykokollesters betrug 95°/₀ der Theorie, weitere 2°/₀ wurden aus der Mutterlauge durch Eindampfen und Fällen mit Ä. gewonnen. — Bei den Aminosäuregemengen, die aus den Proteïnstoffen entstehen, erfolgt die Krystallisation des Glykokollesterchlorhydrats langsamer und ist selbst nach 24-stündigem Stehen bei 0° noch nicht so vollständig wie bei reinem Glykokoll. Zu einer durch Hydrolyse von Caseïn (welches nur Spuren von Glykokoll enthält) mit HCl bereiteten Zersetzungsfl. wurde Glykokoll zugesetzt; 78,5°/₀ desselben wurden in Form des salzsauren Äthylesters wiedergewonnen (Impfung, 19-stündiges Stehen in der Kälte), die Mutterlauge lieferte keine weitere Krystallisation. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 227—30. 15/5. [18/3.] Berlin. I. Chem. Univ.-Inst.) Burian.

Walther Borsche, *Über Xanthenderivate aus p-Nitrophenol.* Die folgende Synthese substituierter Xanthene bildet eine Vereinigung der Darst. von Diphenylmethanderivaten aus Formaldehyd und Substitutionsprodd. des Bzl. und der von Störmer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2455; C. **1901**. II. 885) beschriebenen Synthese aromatischer Oxyalkohole aus Formaldehyd u. Phenolen. *Dioxymethyldinitroxanthen*, $C_{15}H_{12}O_7N_2$, entsteht, wenn 5,4 g reinstes p-Nitrophenol in 4,5 g 40°/₀ Formaldehydlsg. (Molenverhältnis 2 : 3) gelöst, zur Lsg. eine Mischung von 12 ccm

H_2SO_4 und 3 ccm W. gegeben und das Gemisch einige Stunden bei ca. 40° stehen gelassen wird. Ausbeute fast theoretisch. Farblose Krystalle (aus A.), F. 148°; unl. in Alkalien; beim Erwärmen mit HNO_3 entsteht überwiegend Pikrinsäure, $KMnO_4$ giebt *Nitrosalicylsäure*, Chromsäure *2,7-Dinitroxanthen-4,5-dicarbonsäure*, $C_{15}H_8O_9N_2$. Und zwar wurden 2,4 g der vorigen Verb. in 24 ccm Eg. gelöst, mit einer Lsg. von 2,4 g CrO_3 versetzt und aufgekocht. Die S. wurde in schwach gelblichen, bei 110° schm. Nadeln durch häufiges Krystallisieren aus A. erhalten. — Beim Lösen der S. in Alkalilaugen oder -karbonaten tritt Zers. ein. Formaldehyd entweicht, und aus der Lsg. wird durch Schwefelsäure 5-Nitrosalicylsäure gefällt. — Der Vf. vermutet, dafs die Rk. unter intermediärer B. von 3-Nitro-6-oxybenzylalkohol erfolgt. Auf o-Nitrophenol läfst sich die Rk. nicht übertragen. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1902**. 141—45. [8/2.*] Göttingen. Chem. Inst.) BÖTTGER.

J. **Habermann** und R. **Ehrenfeld**, *Über die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Caseïn und die Bildung von Oxyglutarsäure.* Die Einw. von HNO_3 auf Eiweifsstoffe wurde gewöhnlich in der Absicht studiert, Nitroderivate der Proteïnsubstanzen kennen zu lernen. Vff. versuchten dagegen, das Eiweifsmolekül durch HNO_3 gänzlich zu zerlegen und in krystallinische Spaltungsprodukte abzubauen. Nach ihren Unterss. ist den bisher bekannten bei der HNO_3 Zers. der Eiweifskörper entstehenden Verbb., der Oxalsäure und p-Nitrobenzoësäure, noch die *Oxyglutarsäure* anzureihen.

50 g Caseïn mit 250 ccm W. verrührt, wurden nach Zusatz von 50 ccm Salpetersäure (D. 1,4) 4—4½ Stdn. lang bei 70° C. digeriert; dann wurden weitere 200 ccm der HNO_3 zugefügt u. die Fl. mehrere Stunden hindurch im sd. Wasserbad erhitzt. Die hierbei entstandene gelbe Lsg, welche beim Verdünnen mit W. klar blieb, gab beim wiederholten Ausschütteln mit Ä. an den letzteren Oxalsäure (15 g) und eine in gelben Nadeln krystallisierende Substanz ab. Die letztere wurde in Ä. gel. und der Rückstand der äth. Lsg., der den Geruch der Leucinsäure zeigte, nach dem Verdünnen mit W. in der Siedehitze mit ZnO gesättigt. Die von einer geringen Menge sich ölig abscheidender Substanz — dieselbe erstarrte beim Erkalten zu rotgelben Klümpchen vom F. 143° — abgetrennte, zinkhaltige Fl. hinterliefs beim Verdunsten einen Sirup, aus welchem A. eine flockige M. fällte, die nach Reinigung mit A. und Umkrystallisieren aus W. schliefslich Nadeln von *oxyglutarsaurem Zink* lieferte. Die Oxyglutarsäure entsteht aller Wahrscheinlichkeit nach durch Einw. von HNO_2, deren B. nicht zu vermeiden ist, auf die Aminogruppe der Glutaminsäure des Caseïnmoleküls. Xanthoproteïnsäure wird bei dem beschriebenen Zersetzungsverf. nicht erhalten. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 231—39. 15/5. [19/3.] Brünn. Lab. f. allgem. u. analyt. Chem. d. k. k. techn. Hochschule.) BURIAN.

C. **Paal**, *Über die Einwirkung ätzender Alkalien auf Eialbumin.* Wenn man Eialbumin der Einw. warmer, verd. Alkalien unterwirft, so wird ersteres, wie aus den Unterss. von DANILEWSKY (Arch. Sc. phys. nat. Genève [3] **5**. 305. 431; C. **81**. 503), SCHMIEDEBERG (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **39**. 57; C. **97**. I. 1062), BLUM u. VAUBEL (J. pr. Chem. [2] **57**. 378; C. **98** II. 358) u. MAAS (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 61; C. **1900**. II. 686) hervorgeht, fast völlig gel.; beim Ansäuern scheiden sich aber erhebliche Mengen der zuvor als Alkalisalze gelösten Spaltungsprodd. wieder aus, und nur ein Teil derselben verbleibt in Lsg. Sowohl die unl., wie die unter dem Einflufs des Alkalis l. gewordene Substanz sind im stande, mit SS. und mit Alkalien Verbb. einzugehen, doch überwiegt bei beiden der saure Charakter. Die Prodd. sollen daher als Protalbinsäure und Lysalbinsäure bezeichnet werden. Zur Darst. der *Protalbinsäure* löst man 15 Teile Ätznatron in 500 Tln. W., trägt 100 Tle. Albumin ein, schüttelt durch, erwärmt auf dem Wasserbade, bis fast alles gel. ist, filtriert und versetzt mit verd.

Essigsäure. Nach ca. zwölfstündigem Stehen hat sich die Protalbinsäure abgesetzt, man filtriert wiederum, wäscht mit wenig W. nach, verreibt mit W. zu einem dünnen Brei und unterwirft diesen der Dialyse gegen W. Die im Dialysator verbleibende Substanz wird auf dem Filter gesammelt u. noch feucht in absoluten A. eingetragen, das nach dem Abfiltrieren über H_2SO_4 im Vakuum getrocknete Produkt bildet ein weifses, grobkörniges Pulver; Ausbeute 35—50% des angewandten Albumins. Die S. löst sich in feuchtem Zustande bis auf einen kleinen Rest in 50—60%ig. Methyl- oder Äthylalkohol, wss. Aceton und in Essigsäure; vollständig l. ist sie in wss., ätzenden oder kohlensauren Alkalien. Aus alkal. Lsg. wird sie durch Essigsäure u. verd. Mineralsäuren gefällt, von einem Überschufs der letzteren aber unter Salzbildung gröfstenteils wieder gelöst.

Die Alkali- u. Erdalkalisalze der Protalbinsäure sind durch Auflösen der letzteren in ätzenden Alkalien, bezw. Erdalkalien, und nachfolgende Dialyse, die in W. wl. oder unl. Schwermetallsalze durch Umsetzung eines protalbinsauren Alkali- oder Erdalkalisalzes mit einem Salz des betreffenden Schwermetalls zu gewinnen. — NH_4-Salz, l. in A. — Na-Salz, weifses, amorphes Pulver oder gelbe, spröde M. — K-Salz, weifses, amorphes Pulver. — Ca-Salz, wasserlösliches, weifses, amorphes Pulver; wird bei vollständigem Eindampfen der wss. Lsg. teilweise in eine in W. unl., gelatinöse Form übergeführt. — Ba-Salz, weifse, zerreibliche M, l. in W. Die wss. Lsgg. des Na-, K-, Ca- und Ba-Salzes sind durch A. fällbar. — Zn Salz, weifse, käsige, in W. und A. unl. Flocken, die durch Trocknen in eine weifse, amorphe Substanz übergehen. — Ferrisalz, amorphes, gelbbraunes Pulver. — Cu-Salz, blaue, amorphe M. — Merkurisalz, weifses, amorphes Pulver, das sich, längere Zeit dem Licht ausgesetzt, oberflächlich grau färbt. — Ag-Salz, feines, amorphes, gelbliches Pulver, swl. in W., unl. in A., färbt sich am Licht oberflächlich grau. — Die aus den Analysen der freien Protalbinsäure und der vorstehend beschriebenen Salze für die prozentuale Zus. der ersteren berechneten Zahlen schwanken zwischen folgenden Werten: C: 53,07—55,15%; H: 7,10—7,73%; N: 13,46—14,98%; S: 1,35%.

Zur Darst. der *Lysalbinsäure* wird die durch Behandlung des Albumins mit NaOH resultierende Fl. nach dem Filtrieren (s. o.) behufs Ausfällung der Protalbinsäure nicht mit Essigsäure, sondern mit H_2SO_4 versetzt, die von der Protalbinsäure durch Filtrieren befreite Lsg. wird mit NaOH neutralisiert, auf dem Wasserbade eingedampft, mit überschüssiger H_2SO_4 (1:1) versetzt und gegen W. dialysiert; zu dem im Dialysator verbleibenden Sulfat der Lysalbinsäure giebt man die zur Fällung der H_2SO_4 eben hinreichende Menge Barytwasser, filtriert, engt auf dem Wasserbade ein und giefst unter heftigem Schütteln in das mehrfache Volum A., wobei die Substanz in weifsen, käsigen Flocken ausfällt. Ausbeute: 20—30% des angewandten Albumins. Nach dem Trocknen stellt die S. ein feines, weifses Pulver dar, ll. in W., fast unl. in A. Giebt man zu der durch A. aus wss. Lsg. erzeugten Fällung konz. HCl, so löst sich der Nd. unter B. eines Chlorhydrats. Für das Molekulargewicht der exsikkatortrockenen Substanz wurden die Zahlen 838 und 818, für die bei 100° im Vakuum getrocknete Substanz die Zahlen 1187 und 1171 gefunden. — Na-Salz, spröde, blasige, gelbliche M., ll. in W. — Ferrisalz, hellrostfarbiges, amorphes Pulver. — Ag-Salz, käsige, gelbe Flocken, bezw. nach dem Trocknen amorphes, gelbes Pulver. — Die Analysen ergaben folgende Werte für die Zus. der Lysalbinsäure: C: 50,55 bis 51,23%; H: 6,66—6,97%; N: 15,11—15,72%; S: 0,67%. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2195—2206. 21/6. [9/6.*] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) HENLE.

Physiologische Chemie.

Emil Fischer und **Aladar Skita**, *Über das Fibroin und den Leim der Seide.* In ihrer 1. Mitteilung (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 177; C. **1901**. II. 694) haben Vff.

gezeigt, dafs das *Seidenfibroin* vorzugsweise aus Monoaminosäuren (insbesondere Glykokoll u. Alanin) zusammengesetzt ist. Indessen entstehen bei seiner Hydrolyse doch auch geringe Mengen von Diaminosäuren. Aus den nach dem Auskrystallisieren der Monoaminosäuren hinterbliebenen Mutterlaugen konnten Vff., nämlich nach dem Verf. von KOSSEL, *Arginin* (1%, des angewandten Fibroins) als Argininsilbernitrat isolieren. Unter den Monoaminosäuren des Fibroins konnte jetzt auch *Serin* nachgewiesen werden. Wenn das Gemisch der Monoaminosäureester nach der von den Vff. früher benutzten Methode unter 8—10 mm Druck destilliert wird, so geht der Serinester in die Fraktion 90—140° über, erleidet jedoch dabei partielle Zers. Zur Darst. des Serinesters wurde das Verf. deshalb in folgender Weise abgeändert. Das Gemenge der Aminosäureester des Fibroins wurde zunächst bei 8—10 mm Druck auf dem Wasserbade abdestilliert und hierauf unter 0,5 mm Druck (vgl. FISCHER u. HARRIES, S. 256) weiter fraktioniert. Die bei einer Temperatur des Bades von 100 bis 120° übergehende Fraktion wurde mit PAe. ausgeschüttelt; der in dem letzteren unl. Anteil lieferte, auf dem Wasserbad mit Barytw. verseift, krystallisiertes Serin (1,6%, des angewandten Fibroins).

Der *Seidenleim* giebt bei der hydrolytischen Spaltung neben dem von CRAMER nachgewiesenen Tyrosin und Serin, wie Vff. bereits in ihrer 1. Mitteilung erwähnt haben, eine reichliche Menge von Diaminosäuren. Unter denselben befindet sich *Arginin* (4%, des Seidenleims), dessen Ggw. sich mit Sicherheit feststellen liefs, und *Lysin*, welches jedoch nur in sehr geringer Menge isoliert werden konnte. Aufser diesen Prodd. liefert der Seidenleim aber auch kleine Quantitäten von *Glykokoll* und *Alanin*, zu deren Darst. das Gemenge der Monoaminosäureester gleichfalls zunächst bei 8—10 mm, dann weiter aber bei 0,5 mm Druck fraktioniert wurde. Doch beträgt die Menge des Alanins nur 4%, die des Glykokolls gar nur 0,1%, des angewandten Seidenleims. Der Unterschied zwischen dem Fibroin und dem Leim der Seide ist also nur ein quantitativer, beide geben dieselben Spaltungsprodd.: Tyrosin, Glykokoll, Alanin, Serin u. Arginin — nur in verschiedenen relativen Mengen. — Die Phenylisocyanatverb. des natürlichen Serins zeigte die gleichen Eigenschaften, wie jene des synthetischen Serins (vergl. FISCHER und LEUCHS, Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1902**. VI. 78; C. **1902**. I. 762). (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 221—26. 15/5. [18/3.] Berlin. I. Chem. Univ.-Inst.) BURIAN.

Em. Bourquelot u. **H. Hérissey**, *Über ein neues Glucosid, das Aucubin, gewonnen aus den Samen von Aucuba japonica L.* Die Samen von Aucuba japonica (vgl. CHAMPENOIS, C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 885; C. **1902**. I. 112) enthalten aufser dem Glucosid *Aucubin* eine beträchtliche Menge Rohrzucker, deren Ggw. für die Isolierung des Glucosids sehr störend war. Vff. überwanden diese Schwierigkeit dadurch, dafs sie den Rohrzucker mit Hilfe von Bierhefe vergoren und so entfernten. — Zwecks Gewinnung des Aucubins extrahiert man 500 g der frischen, zerkleinerten Samen etwa 45 Minuten lang mit 2000 ccm 90%ig. sd. A., destilliert den A. unter Zusatz von etwas $CaCO_3$ ab, verd. den Rückstand mit W. so, dafs die Fl. etwa 12 bis 14% Rohrzucker enthält, und vergärt letzteren mit Hilfe von Bierhefe (10 g auf 500 ccm Fl.). Nach beendigter Gärung erhitzt man die Fl. unter Zusatz von etwas $CaCO_3$ zum Sieden, filtriert nach dem Erkalten, entfärbt mit Tierkohle, dampft die Fl., zum Schlufs im Vakuum, zur Trockene und krystallisiert den Rückstand aus 95%ig. A. Die Ausbeute betrug unter Vernachlässigung der Mutterlaugen etwa 3% der frischen Samen. Farblose, lange, büschelförmig gruppierte Krystalle von schwach bitterem Geschmack, F. 181° (korr.), sll. in W., l. in A., vor allem in der Hitze, $[\alpha]_D = -173{,}1°$ (0,741 g gel. in 25,07 ccm W.), reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, ist N-frei und wird durch Emulsin oder verd. H_2SO_4 gespalten. Im letzteren Falle (2‰ig. H_2SO_4) entstand Dextrose, eine stark und durchdringend riechende

Verb. und ein in W. unl. brauner Körper. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1441 bis 1443. [16/6.*].) DÜSTERBEHN.

Wyndham R. Dunstan u. **T. A. Henry**, *Cyanbildung bei Pflanzen.* II. Teil. Die grofse Hirse, Sorghum vulgare. (Forts. zu Chem. News **84**. 26; C. **1901**. II. 593.) Die jungen Pflanzen von Sorghum vulgare, einer Pflanze, die in tropischen Gegenden mit Rücksicht auf ihren als Futtermittel verwandten Samen kultiviert wird, liefern beim Zerquetschen mit W. Blausäure, die aber nicht in freiem Zustande in der Pflanze enthalten ist, sondern durch hydrolytische Einw. eines anscheinend mit dem Emulsin der bitteren Mandeln identischen Enzyms auf ein cyanbildendes Glucosid, das „*Dhurrin*" gebildet wird. Das gut krystallisierende, in W. und A. l. Dhurrin besitzt die Zus. $C_{14}H_{17}O_7N$ = $HO\cdot{}^1C_6H_4{}^4\cdot CH(CN)\cdot OC_6H_{11}O_5$; durch Emulsin oder verd. SS. wird es nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{17}O_7N + H_2O = C_7H_6O_2 + C_6H_{12}O_6 + HCN$$

in p-Oxybenzaldehyd, Dextrose und Blausäure gespalten; warme Alkalien verseifen das Glucosid zu NH_3 und *Dhurrinsäure*, $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(CO_2H)\cdot OC_6H_{11}O_5$, welch' letztere durch verdünnten HCl weiter hydrolysiert wird und p-Oxymandelsäure und Dextrose liefert:

$$C_{14}H_{18}O_9 + H_2O = C_8H_8O_4 + C_6H_{12}O_6.$$

Von den beiden übrigen bekannten cyanbildenden Glucosiden, dem Amygdalin und dem Lotusin ist das Dhurrin dadurch unterschieden, dafs es ein Derivat der Dextrose, und nicht der Maltose, darstellt. (Chem. News **85**. 301. 27/6. [15/5.*].) HENLE.

Maurice Javillier, *Nachweis und Gegenwart von Labferment in Pflanzen.* Vf. erhebt gegen die meisten Unterss., welche die Ggw. von Labenzymen in Pflanzen zu beweisen anstrebten, den Einwand, dafs dieselben nicht unter genügend sicheren, aseptischen Bedingungen ausgeführt worden waren. Diese Lücke sucht Vf. dadurch auszufüllen, dafs er sowohl den Pflanzensaft, in dem das Labenzym festgestellt werden soll, mit Chlf. sterilisiert, als auch völlig sterile (4 Tage hinter einander je 20 Min. lang auf 100° erhitzte) Milch anwendet. Dadurch wird jeder Irrtum, der durch die Einw. etwa vorhandener koagulierend wirkender Mikroben herbeigeführt werden kann, vermieden. Zur Kontrolle zerstört man das Enzym in einer Probe des Saftes durch Erhitzen auf 100°; so behandelter Pflanzensaft darf in steriler Milch kein Koagulieren hervorbringen.

Der Saft des Taumellolches enthält ein Enzym, das beim Erhitzen auf 75° unwirksam wird. Das Optimum seiner Wirksamkeit liegt bei 45° u. bei neutraler Rk.; schwach saure Rk. hebt dieselbe nicht auf, wohl aber alkal. Rk. Kalksalze begünstigen, Oxalate verlangsamen die Wirkung oder heben sie auf. Das Enzym wird durch A. gefällt.

Das Labenzym ist im Pflanzenreich sehr verbreitet. Vf. stellte es fest in Anthriscus vulg. Pers. (Stengel und Blätter), Plantago lanceolata L. (Blätter), Capsella Bursa pastoris Moench. (ganze Pflanze), Geranium molle L. (Blätter), Ranunculus bulbosus L. (Blätter), Medicago lapulina L. (Blätter), Lamium hybridum Vill., Lamium amplexicaule L. (ganze Pflanze), Philadelphus coronarius (Blätter u. Blüten). (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1373—74. 2/6.) PROSKAUER.

C. J. Lintner, *Zur Isolierung der Malzenzyme und über das proteolytische Enzym des Malzes.* Zur Darst. der Malzenzyme eignet sich weder die Fällung mit A., noch diejenige durch Sättigen mit $ZnSO_4$ oder $MgSO_4$, wohl aber das Aussalzen mit $(NH_4)_2SO_4$. 1 Teil zerkleinertes Grün- oder Luftmalz wird mit 2—2½ Teilen W. 6 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen und das filtrierte Extrakt

(von 4—6° Balling) durch Ausfrierenlassen auf 12—14° Balling konzentriert. Das Aussalzen mit $(NH_4)_2SO_4$ geschieht fraktioniert. Der geringe Nd., der sich beim ersten Zusatz des Salzes bildet, hat zwar schon merkliche diastatische Kraft, aber fast noch keine proteolytische. Erst der beim weiteren Sättigen sich bildende, flockige Nd. stellt das wirksame Prod. vor. Man filtriert ihn ab und dialysiert, bis die Hauptmenge von $(NH_4)_2SO_4$ entfernt ist. Der Rückstand von der Dialyse wird filtriert und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft, wozu sich Vf. eines mit Paraffin luftdicht gemachten PAPIN'schen Topfes bedient, in dem die einzudampfenden Fll. in Schalen neben konz. H_2SO_4 und Glaskugeln aufgestellt sind. Die Präparate hatten eine diastatische Wirkung (Fermentationsvermögen) bis 143, während man mit Alkoholfällung meist nicht über 80 hinauskommt. Sie verflüssigen stark Gelatine (vgl. WINDISCH und SCHELLHORN Wchschr. Brauerei **17**. 334; C. **1900**. II. 489).

Das Vorkommen eines proteolytischen Enzyms hat durch die mitgeteilten Verss. zwar eine Bestätigung gefunden, doch berechtigen dieselben ebensowenig, wie das bisher über die Wirkung des Enzyms bekannt gewordene, zu dem Schlusse, daſs dasselbe beim Maischprozeſs eine hervorragende Rolle spielt. Als ganz ungerechtfertigt erklärt Vf. die Annahme, daſs dasselbe tryptischer Natur und an der tiefgreifenden Spaltung der Eiweiſskörper während der Keimung beteiligt sei. Man kann die fermentativen Wirkungen etwa mit denjenigen eines durch Erhitzen geschwächten Malzauszuges vergleichen, welcher Stärkekleister zwar noch verflüssigen, aber nicht mehr zu verzuckern vermag. Selbst bei 48 std. Einwirkungsdauer des Enzyms auf bereits verflüssigte Gelatine bei 40° lieſs sich bisher eine weitergehende Spaltung des Glutins nicht bemerken; so war durch die Biuretrk. nur eine sehr geringe Peptonisierung des Glutins nachweisbar. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Z. ges. Brauw. **25**. 365—68. Gärungschem. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule München.)

PROSKAUER.

E. Léger, *Aloë und Aloine*. Vf. hat nach seiner früher beschriebenen Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 55; C. **1900**. II. 388), welche er für die Bestimmung der Aloine in der Capaloë benutzte, auch andere Aloëarten unters. Eine kleine Abänderung dabei bestand darin, daſs er zur Extraktion auf 500 g Aloë eine Mischung von 1,8 l Chlf. und 600 ccm Methylalkohol anwandte. Das Ganze wurde am Rückfluſskühler 4 Stunden erhitzt, absetzen gelassen, dekantiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde mit so viel abs. A. aufgenommen, daſs eine in der Kälte sirupartige Lsg. entstand. Die beim Stehen derselben an kühlem Orte, oder im Eisschrank sich ausscheidenden Aloinkrystalle wurden darauf von der übrigen Masse getrennt. Nach dieser Methode lieferte Capaloë 5—6% Barbaloin ohne Beimengung von Isobarbaloin, Barbadosaloë enthielt nur Barbaloin, Curaçaoaloë lieferte 10% Aloin, ungefähr aus gleichen Teilen Barbaloin und Isobarbaloin bestehend. Die braune Jafferabadaloë lieferte 20% Aloin, und zwar hauptsächlich Isobarbaloin. Succotrinaloë lieferte nur 4% Aloin, der Hauptmasse nach aus Barbaloin bestehend.

Die aus den verschiedenen Aloësorten isolierten Aloine wurden durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Das Barbaloin reinigte Vf. mit Kupfersulfat und Kochsalz und durch Umkrystallisieren aus 2 Vol. Chlf. und 1 Vol. Methylalkohol vom Isobarbaloin. Das Alkaloid ist durch sein Chloracetylderivat vom F. 164,6° charakterisiert, wl. in A., ll. in Bzn. Das Isobarbaloin ist durch die Rk. von KLUNGE und durch die leichte Löslichkeit seines Bromderivates in k. A. gekennzeichnet.

Barbaloin enthielten also nach den Unterss. des Vf. die Cap-, Barbados- (richtige englische Handelsware und die gewöhnliche Sorte), Curaçao-, Succotrin- und Jafferabadaloë. Das Isobarbaloin wurde nur gefunden in der gewöhnlichen Barbados-, Curaçao-, Jafferabad- und in sehr geringen Mengen in der Succotrinaloë und war

stets von Barbaloin begleitet. Die Natalaloë enthält keins von diesen beiden Alkaloiden, sondern 2 analoge Verbb., das Nataloin und das Homonataloin. (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 519—22. 1/6.) PROSKAUER.

Armand Gautier, *Das Arsen existiert normalerweise in den Tieren und lagert sich hauptsächlich in ihren ektodermischen Organen ab.* Vf. kritisiert die Publikationen von HÖDLMOSER (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 329; C. **1901**. II. 862), CERNY (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 408; C. **1902**. I. 674) und ZIEMKE, in denen die Richtigkeit seiner Beobachtungen über das V. von As im tierischen Körper (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 929; **130**. 284; **131**. 361; C. **1900**. I. 210. 675; II. 588) bestritten wird, und führt aus, dafs die Schlufsfolgerungen dieser 3 Autoren durch die Verss. von LEPIERRE, PAGEL, IMBERT u. BADEL u. vor allem durch diejenigen von BERTRAND (s. folg. Ref.) widerlegt würden. Im Anschlufs hieran weist Vf. unter Angabe der von ihm gewählten Arbeitsweise auf die Notwendigkeit hin, das Eindringen von O in den MARSH'schen App. während der Bestimmung peinlich zu verhüten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1394—99. [16/6.*].) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand, *Über das Vorkommen von Arsen im Organismus.* Vf. hat die Verss. von GAUTIER (vgl. vorst. Ref.) wiederholt und in Übereinstimmung mit dessen Beobachtungen As in den Schilddrüsen von Kälbern und Schweinen, in Schweinsborsten, Gänsefedern, Hörnern von Ochsen, in den Haaren und Nägeln von Hunden und in den Schilddrüsen von Robben gefunden. Die keratinhaltigen Organe zeigten durchweg einen höheren As-Gehalt als selbst die Schilddrüsen. Der As-Gehalt scheint mit dem Alter der Tiere zuzunehmen, auch scheinen die schwarzen Haare mehr As zu enthalten als die weifsen. — Vf. hat den MARSH'schen Arsennachweis derart verschärft, dafs noch $^1/_{1000}$ und selbst $^1/_{2000}$ mg As erkannt werden können. Einzelheiten hierüber werden in den Bull. Soc. Chim. Paris veröffentlicht. Ferner hat Vf. konstatiert, dafs auch die reinste HNO_3 des Handels arsenhaltig ist; es gelang ihm, die S. so weit zu reinigen, dafs sie nicht mehr wie $^1/_{300000000}$ ihres Gewichts As enthielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1434—37. [16/6.*].) DÜSTERBEHN.

R. Lépine und **Boulud**, *Über das diabetogene Leukomaïn.* Vff. beweisen, dafs die diabetogene Substanz, welche krystallinisch ist, sich im Blutserum befindet, da das Blut bei subkutaner Injektion, auch nach Ausschlufs der roten Blutkügelchen, bei Hunden Diabetes hervorruft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1341—42. 9/6.) PROSKAUER.

W. Horodyński, S. Salaskin u. **J. Zaleski**, *Über die Verteilung des Ammoniaks im Blute und den Organen normaler und hungernder Hunde.* Mittels des neuen von NENCKI u. ZALESKI (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 193; C. **1901**. II. 741) angegebenen Verf. der Ammoniakbestimmung stellten Vff. folgende Thatsachen fest: 1. Der Ammoniakgehalt des arteriellen Blutes ist recht konstant und beträgt sowohl beim hungernden, wie auch beim verdauenden Hunde im Mittel ca. 0,42 mg in 100 g Blut; selbst nach Eingabe von Ammoniumsalzen bleibt dieser Wert unverändert. Im Pfortaderblute ist der Ammoniakgehalt stets drei- bis fünfmal gröfser als im Arterienblut; das diesbezügliche Resultat von NENCKI, PAWLOW u. ZALESKI ist also richtig, obgleich es mit einer älteren, nicht zuverlässigen Methode gewonnen wurde. — 2. Der Ammoniakgehalt variiert in den verschiedenen Organen, ist aber für ein und dasselbe Organ (namentlich für das Gehirn) ziemlich konstant; eine Ausnahme machen nur die Drüsen des Verdauungsapparates, deren Ammoniakgehalt mit ihrem Thätigkeitzustande (je nach dem Stande der Verdauung) wechselt. Im Hunger nimmt die Ammoniakmenge in den Organen (aufser im Gehirne) zu. Bei Venenfistelhunden ist der sonst so konstante Ammoniakgehalt des Gehirnes erhöht.

— Zum Schlusse besprechen Vff. die Differenzen, welche zwischen ihren Befunden und jenen von BIEDL und WINTERBERG (PFLÜGER's Arch. **88**. 140; C. **1902**. I. 217) bestehen; bezüglich dieser kritischen Darlegungen muſs auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 246—63. 15/5. [25/3.] St. Petersburg. Chem. Abteil. d. Inst. f. experim. Medizin.) BURIAN.

Emil Zdarek, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Cerebrospinalflüssigkeit.* Cerebrospinalfl., die bei der chirurchischen Spaltung einer Meningocele gewonnen worden war, wurde chemisch untersucht; sie reagierte alkalisch, reduzierte FEHLING's Lsg. (entsprechend 0,1 % Traubenzucker) und enthielt im Verhältnis zu den vorhandenen anorganischen Stoffen nur wenig Fett und andere organische Substanz: der Trockenrückstand betrug 10,45 ‰, wovon 2,1 ‰ auf organische Substanz und 8,35 ‰ auf Asche entfielen. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 201—4. 11/5. [11/3.] Wien. Lab. f. angew. med. Chem.) BURIAN.

G. Patein, *Kritische Studie eines neuen Vorganges, die physiologischen u. pathoogischen Eiweifsstoffe zu charakterisieren.* Die Bezeichnung „Proteïne" für alle Eiweiſskörper ist eine gerechtfertigte: Das Albumin ist ein richtiges Proteïn, das sich unter den verschiedensten Formen darstellt. Die bisher angewandten Eiweiſsreagenzien genügen wohl, die Angehörigkeit eines Eiweiſses zu einer Gruppe von Proteïnen festzustellen; sie reichen aber nicht aus, wenn es sich darum handelt, die Proteïne näher zu charakterisieren und besonders sehr nahe verwandte Albumine zu unterscheiden, wie man solche z. B. im Serum verschiedener Tierarten vorfindet. Deshalb bedeuten die Arbeiten von TSCHISTOWITCH, BORDET, WASSERMANN, UHLENHUT, über die im Centralblatt (cfr. z. B. C. **1901**. I. 206. 584. 637. II. 744. 1359; **1902**. I. 733. 1377) berichtet worden ist, wohl einen Fortschritt auf diesem Gebiete, welchen Vf. an der Hand der vorliegenden Litteratur weiter begründet; aber es sind immer noch Lücken vorhanden, die bei der Benutzung der Rk. zur Vorsicht auffordern. (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 573—77. 15/6). PROSKAUER.

Cadéac und **Maignon**, *Über die Bildung von Glucose durch die Muskeln.* Um zu entscheiden, ob der von den Vff. in gequetschten oder zusammengeschnürten Muskeln des lebenden Tiers nachgewiesene Zucker in der Wunde vom Blut abgeschieden oder an Ort und Stelle von der Muskel selbst erzeugt wird, haben Vff. untersucht, ob die von gesunden, durch Verblutenlassen getöteten Tieren entnommenen und in einem aseptischen Medium (feuchte Luft, Ölbad, sterilisiertes Eis, 2%ige Fluornatriumlsg.) aufbewahrten Muskeln noch Zucker erzeugen können. Die Verss. haben folgendes ergeben: Die Muskeln produzieren, wie die Leber, auch nach dem Tode des Tieres Zucker, und zwar erzeugten die Muskeln, welche in Öl von 37° gelegen hatten, in derselben Zeit mehr Zucker, als diejenigen, welche sich in feuchter Luft befunden hatten. Am wenigsten Zucker bildeten die Muskeln, welche im Eis aufbewahrt worden waren. Das Maximum der Zuckerproduktion wurde erzielt, wenn die Muskeln zerquetscht oder stark gepreſst worden waren. Diese Funktion der Muskeln steht in keinem Zusammenhang mit irgend welchem Fäulnisprozeſs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1443—45. [16/6.*].) DÜSTERBEHN.

Emm. Pozzi-Escot, *Ein neues Enzym im Harn.* Gewisse reduzierend wirkende Substanzen im Harn sind erst neuerdings als reduzierende Diastasen, vom Vf. Reduktasen genannt, erkannt worden, so das Philothion von DE REY-PAILHADE (Vf. Bull. Soc. [3] **27**. 346; C. **1902**. I. 1243). Man erkennt die Ggw. dieser Art Diastasen leicht daran, daſs in Harn, welcher durch Fluornatrium antiseptisch gemacht ist, durch sie H_2O_2 zersetzt wird. Vf. bittet, zur Schaffung von Beobachtungsmaterial möglichst viele Harnproben mit dieser Probe zu prüfen. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 212—13. 15/6. [25/5.] Lab. JACQUEMIN. Maxéville.) WOY.

C. Ulpiani u. **G. Lelli**, *Über ein neues Proteïd aus dem Gehirn.* Im Gehirn findet sich das Protagon nicht im freien Zustande, sondern gebunden an ein Paranukleïn als *Paranukleoprotagon.* Denn erst nach Behandlung, bezw. Spaltung mit A. wird dasselbe durch Chlf., einem guten Lösungsmittel für Protagon, gelöst. Das Verhalten und das Auftreten dieses Nukleoprotagons ist vollkommen analog dem von *Lecithoalbumin* im Eidotter, wie es z. B. neuerdings von Osborne und Campbell (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 413. 422; C. **1900**. II. 539) bestätigt worden ist, und das auch an Ä. — und ebenso an Chlf. — erst nach Behandlung mit A. Lecithin abgiebt.

Experimenteller Teil. Bereitung des Paranukleoprotagons. Von Blut und Hirnhaut befreites Pferdegehirn wurde mit Chlf. mehrere Tage behandelt, filtriert, das Chloroformfiltrat mit Essigester gefällt, filtriert, mit Ä. versetzt, wieder filtriert und im Soxhlet-App. mit Ä. und dann mit Chlf. erschöpfend behandelt. Das in diesen Lösungsmitteln ganz unl. Prod. ergab bei der Analyse folgende Zahlen: C 60,79, H 8,74, N 6,2 und P 1,62%. — Spaltung des Paranukleoprotagons mit A. Die übrige Substanz wurde mit A. bei 45° behandelt, bei 0° filtriert, worauf die vorher in Chlf. unl. Substanz sich bei der Extraktion mit Chlf. im Soxhlet-App. zum gröfsten Teil löst. Die Chlf.-Lsg. gab nach dem Fällen mit Essigester eine in ihren physikalischen u. chemischen Eigenschaften mit denen des Protagons identische weifse M. der mittleren Zus. C 66,67, H 10,495, N 2,575 und P 1,31%, Analysenzahlen, die mit denen von Liebreich und von Gamgee u. Blankenhorn für das Protagon gefundenen Zahlen genügend übereinstimmen. In einem Teil des Protagons wurde die Kohlehydratgruppe nach Noll (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 370; C. **99**. II. 260) nach dem Kochen mit HCl durch die Reduktionswirkung auf Fehling'sche Lsg. nachgewiesen. — Identifizierung des Paranukleïns. Der nach der Behandlung mit A. in Chlf. unl. Teil der ursprünglichen Substanz ergab nach dem Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum folgende Analysenzahlen (im Mittel): C 54,425, H 7,715, N 11,41 und P 1,88%. Die Substanz bleibt bei künstlicher Verdauung unverändert u. erwies sich als Paranukleïn, da sie beim Abbau nach Kossel keine Xanthinbasen liefert. Aus seinen Lsgg. in verd. Alkalien wird das Paranukleïn durch verd. SS. unverändert ausgefällt, dagegen beim Kochen mit verd. KOH u. Ansäuern mit HNO_3 in seine Komponenten — nachgewiesen als Phosphorsäure u. Albumin — gespalten. (Gaz. chim. ital. **32**. I. 466—73. 12/6. Rom. Chem. Univ.-Inst.) Roth.

A. Desgrez u. **Aly Zaky**, *Einwirkung des Lecithins auf die Entwickelung des Skelets und des Nervengewebes.* In einer ersten Mitteilung haben Vff. gezeigt, dafs Lecithindarreichung eine dauernde P-Retention verursacht. Sie weisen nunmehr nach, dafs der im Körper zurückgehaltene P zum Aufbaue von Knochen- u. Hirnsubstanz verwendet wird, und dafs dabei überdies der Lecithingehalt des Gehirnes zunimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1166—68. [20/5.*].) Burian.

A. Calmette, *Über die hämolytische Wirkung des Cobragifts.* Die Mehrzahl der Schlangengifte, insbesondere das Cobragift, wirken lösend auf die roten Blutkörperchen der Warmblüter. Flexner und Noguchi haben beobachtet, dafs die mit physiologischer Lsg. gewaschenen und vom Serum befreiten Blutkörperchen durch das Gift nicht mehr gel. werden, und daraus geschlossen, dafs die hämolytische Wirkung des Gifts nur bei Ggw. der Serumalexine eintreten könne. Vf. hat im Gegensatz hierzu gefunden, dafs n., auf 62° und darüber erhitzt gewesenes Serum die Hämolyse der gewaschenen roten Blutkörperchen mehr begünstigt, als unverändertes, alexinhaltiges Serum, dafs vielmehr das letztere, im Überschufs zugesetzt, die Hämolyse verzögert. Man kann daraus schliefsen, dafs das Blut (der Pferde, Hunde, Kaninchen, Meerschweinchen und Hühner) ein natürliches *Antihämolysin*

enthält, welches in gewissem Grade die roten Blutkörperchen gegen die lösende Wirkung des Gifts zu schützen vermag und durch Erhitzen über 56° wie die Alexine zerstört wird. Andererseits wird die hämolysierende Substanz des Cobragifts erst durch 15 Minuten langes Erhitzen auf 100° vernichtet. Da ein mit der dreifachen Menge dest. W. verd. Serum, welches 20 Minuten lang auf 80° erhitzt worden war, noch fähig ist, die gewaschenen roten Blutkörperchen gegen das Gift empfindlich zu machen, so muſs das Blut neben dem thermolabilen Antihämolysin einen spezifischen thermostabilen Sensibilisator enthalten.

Ferner hat Vf. konstatiert, daſs die gewaschenen, also nicht hämolysierbaren, roten Blutkörperchen die Eigenschaft besitzen, das Gift zu fixieren. Nach mehrmaligem Waschen und Zentrifugieren werden solche Blutkörperchen sofort gel., wenn sie mit n., auf 62° erhitzt gewesenem Serum zusammengebracht werden. — Aus seinen Verss. folgert Vf. zum Schluſs, daſs die roten Blutkörperchen eines durch Antischlangengiftserum immun gemachten Tieres sofort hämolysierbar werden, wenn sie durch Waschen und Zentrifugieren von ihrem Serum befreit, mit einer geringen Menge des Cobragifts unter Zusatz von etwas n., auf 62° erhitzt gewesenem Serum in Berührung gebracht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1446—47. [16/6.*].)
DÜSTERBEHN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Friedrich Eschbaum, *Über krystallinische Ausscheidungen in Nährböden.* Es handelt sich hier um die krystall. Ausscheidungen, die jeder Bakteriologe besonders auf Agarnährböden zu beobachten schon oft Gelegenheit hatte. Die Krystalle traten nach Vf. in Kulturen von Bakt. coli, Typhus-, Cholera-, Metschnikoffbazillen und beim Staphylococcus albus auf und bestanden aus Ammoniummagnesiumphosphat. Die Asche des Agars ist magnesiahaltig; wenn sich beim Wachstum der Kulturen NH_3 und Phosphorsäure bildet, entsteht das Tripelphosphat. — Verfasser sah, was wohl ebenfalls keinem Bakteriologen neu ist, daſs sich auch auf Nährgelatine, die steril gehalten wird, dieselben Krystalle bilden. Vf. und SAUL beobachteten die Krystalle in einem Agarnährboden, der ohne Pepton nur aus Agar und Salzen bestand. Der im Höchster Tuberkulin befindliche Bodensatz ist ebenfalls Tripelphosphat. Für Bakterien charakteristisch sind diese Ausscheidungen keinesfalls.

Die Diskussion zu diesem Vortrage enthielt nichts Wesentliches. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **12**. 177—84. [1/5.*] Berlin.)
PROSKAUER.

L. Hauman, *Mikrobiologische und chemische Untersuchung der aëroben Flachsröste.* Das sog. Rösten von Fasern für die Herstellung von Geweben ist das Resultat der Einw. von Mikroben auf die Pektinkörper. WINOGRADZKI und FRIBÉS (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 742; C. **96**. I. 50), sowie MARMIER (Traité die Mikrobiologie **4**. 153) studierten den beim Rösten des Flachses vor sich gehenden biologischen Prozeſs; erstere kamen zu dem Resultat, daſs der Röstprozeſs durch anaërobe Bakterien hervorgerufen wird, wogegen MARMIER fand, daſs aërobe Bakterien in Berührung mit Luft selbst sterilisiertem Flachs die Röstreife zu verleihen vermögen. Letzterer Vorgang ist zutreffend für das Rösten des Flachses, welches herbeigeführt wird, wenn man ihn der Lufteinwirkung, bei der sog. Tauröste, aussetzt, aber nicht für das Rösten unter W. Bei beiden Prozessen werden die gleichen Ergebnisse erzielt, obwohl sie durch verschiedene Organismen zustandekommen.

Vf. studierte die im gerösteten Flachs vorhandenen Mikroben und zählt die dabei isolierten Bakterienarten auf. Dieselben waren identisch mit denjenigen Arten, deren Keime man gewöhnlich auf der Bodenoberfläche und in der Luft findet. Die geprüften Flachsfäden hatten lange an der Luft verweilt. Einzelne Arten, wie Bakt.

coli, Bac. mesentericus, subtilis, Streptothrix, Cladosporium herbarum, fanden sich konstant vor. Die Verss., welche Vf. mit sterilem Flachs und den isolierten Bakterien anstellte, ergaben, daſs die meisten derselben im stande waren, den Röstprozeſs einzuleiten und durchzuführen. Um die Zers. der Pektinstoffe durch die Mikroben zu verfolgen, eignet sich das Behandeln des Flachses mit Phenosafranin, welches die Pektinstoffe orangegelb färbt, wogegen die verholzten Scheidewände eine kirschrote Färbung annehmen. Auch durch die chem. Analyse läſst sich an dem Verschwinden der Pektinstoffe während der Röstung nachweisen, daſs letztere in einer Zerstörung des Pektins besteht. Bakterien und Pilze, wie Bakt. coli, Bac. fluorescens, Cladosporium herbarum, Asperg. niger, Penicillium glaucum, vermögen sich in Pektinlsgg. zu vermehren und diese zu zers., wie dies Verss. mit „Calciumpektat" bewiesen. Die Pektingallerte wird von den Mikroben verflüssigt. (Ann. Inst. Pasteur **16**. 379—85. 25/5. Bot. Lab. u. landw. Inst. Gembloux.) PROSKAUER.

C. Dupont, *Über die aëroben Gärungen des Düngers.* Die sich in der oberen Schicht des Düngerhaufens abspielende, mit einer Temperaturerhöhung bis zu 70° verbundene, aërobe Gärung wird durch zwei Bakterien verursacht, durch des Bacillus mesentericus ruber und den Bacillus thermophilus Grignoni. Diese Bakterien verbrauchen die N-Verbb. und die leicht angreifbaren Kohlehydrate, wie Zucker, Stärke, Gummi. In den 50° warmen Kulturen zeigte der Bacillus thermophilus Grignoni stets eine weniger energische Wirksamkeit, als der erstgenannte Bacillus; er war weniger gut befähigt zur Zerstörung der Kohlehydrate und bewirkte eine weniger weitgehende Oxydation der N-Verbb., besaſs aber vor dem Bacillus mesentericus ruber den Vorzug, noch bei 65—70° sehr aktiv zu sein, bei welcher Temperatur der letztgenannte Bacillus bereits völlig unwirksam war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1449—51. [16/6.*].) DÜSTERBEHN.

O. Emmerling, *Aminosäuren als Nährstoffe für niedere Pflanzen.* Während CZAPEK (Ber. Dtsch. botan. Ges. **1901**. 19) vorwiegend die Ernährung, bezw. Eiweiſsbildung des Aspergillus niger bei Ggw. verschiedener Stickstoffverbb. studierte, prüfte der Vf. speziell den Einfluſs der *Aminosäuren* auf das Wachstum der Schimmelpilze. Es zeigte sich, daſs ganz allgemein die chemische Konstitution der als Stickstoffquelle dienenden S. auf deren Assimilierbarkeit von groſsem Einfluſs ist; es lieſs sich aber auch feststellen, daſs die Pilze selbst untereinander sich ungleich verhalten. Im allgemeinen scheinen γ-Aminosäuren gute, β-Aminosäuren geringere u. α-Aminosäuren schlechte Nährstoffe für die Schimmelpilze zu sein. Der Einfluſs der Isomerie

	Glykokoll	*Serin*	*Isoserin*	*Alanin*	*α-Amino-buttersäure*	*β-Amino-buttersäure*	*γ-Amino-buttersäure*	*α-Amino-n-valeriansäure*	*α-Aminomethyl-äthylessigsäure*	*β-Aminoiso-valeriansäure*	*i-Leucin*	*Asparaginsäure*	*Glutaminsäure*	*Phenylalanin*	*Tyrosin*	*α-Pyrrolidin-carbonsäure*
Penicillium glaucum	3	3	0	3	1	0	3	1	1	0	1	3	3	3	1	3
Aspergillus niger	1	3	0	3	0	0	3	1	1	0	0	3	3	1	0	3
Aspergillus clavatus	1	3	0	3	0	0	3	0	0	0	0	3	3	0	0	1
Aspergillus Oryzae	3	3	0	3	1	0	3	1	0	0	0	3	3	1	1	3
Mucor mucedo	1	3	0	0	0	0	3	0	0	0	0	3	3	0	0	0

geht beispielsweise daraus hervor, daſs Serin, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, ein ausgezeichneter, Isoserin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, dagegen überhaupt kein Nährstoff ist. — Die Versuchsergebnisse sind in der obigen Tabelle zusammengestellt, in welcher 0 gar kein, 1 spärliches, 2 ziemlich starkes und 3 sehr starkes Wachstum der Pilze bedeutet.

Die Verss. sind so angestellt worden, daſs eine kleine Quantität Aminosäure zusammen mit anorganischen, N-freien Nährsalzen in der Höhlung eines ausgeschliffenen Objektträgers in einem Tropfen W. gel., dann die Pilzsporen hinzugefügt und die Gläschen, mit einem Deckglas bedeckt, nunmehr in einer feuchten Kammer bei der jedem einzelnen Pilz besonders zusagenden Temperatur aufbewahrt wurden. An jedem dritten Tage wurden die Präparate mikroskopisch untersucht und nach 14 Tagen der Versuch als beendet angesehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2289 bis 2290. 21/6. [12/6.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

Medizinische Chemie.

Manfred Bial, *Die Diagnose der Pentosurie.* Nach Salkowski und Blumenthal weist man Pentose im Urin durch Kochen mit rauchender Salzsäure u. Orcin, Ausschütteln des entstandenen grünen Farbstoffs mit Amylalkohol und Beobachten der Farbstofflsg. im Spektroskop nach. Statt des Kochens mit der starken S. läſst sich ein bloſses Anwärmen bis zum Aufsteigen von Blasen in der Fl. anwenden, wenn man 2—3 ccm des zu untersuchenden Harns mit 4—5 ccm einer Lsg. von 1—1½ g Orcin auf 500 ccm rauchender HCl und 25 Tropfen einer 10%igen Fe_2Cl_6-Lsg. versetzt. Es fällt dann entweder sofort reichlicher grüner Farbstoff aus oder, bei geringerem Pentosegehalt, wird die Fl. nach 15—20 Sekunden bei der Abkühlung grün.

Der Zusatz von Eisenchlorid zur Orcinsalzsäurelsg. erleichtert ferner die Abspaltung der Glykuronsäure aus ihren Verbb. derart, daſs es gelingt, bei etwa einminutenlangem Kochen sogar die im n. Harn enthaltene Menge dieser S. nachzuweisen. Mit der Lsg. von obiger Zus. läſst sich aber nur die Pentose erkennen; zur Ermittelung der Glykuronsäure sind andere Bedingungen der Reaktionsanstellung und der Zus. des Reagenzes notwendig. (Dtsch. med. Wchschr. **28**. 253—54. Kissingen. I. Med. Klinik. Berlin.) Proskauer.

Hugo Schulz, *Einige Bemerkungen zur Kieselsäure.* Im Anschluſs an seine frühere Arbeit über den Kieselsäuregehalt menschlicher u. tierischer Gewebe (Pflüger's Arch. **84**. 67; C. **1901**. I. 636) erörtert Vf. die Stellung, welche der Kieselsäure bei der *Therapie* möglicherweise zuerteilt werden müsse. (Münch. med. Wchschr. **49**. 440—44. Greifswald. Pharmakol. Inst.) Proskauer.

J. Danysz, *Beitrag zur Untersuchung der Eigenschaften und Natur der Mischungen von Toxinen mit ihren Antitoxinen.* Die vorliegenden Unterss. erstrecken sich hauptsächlich auf die Eigenschaften von Mischungen des *Ricins* mit *Antiricin*, nachdem Vf. früher Studien über Mischungen von Bakterientoxinen u. Antitoxinen veröffentlicht hatte (Ann. Inst. Pasteur **13**. 581; C. **99**. II. 625). Als das wesentlichste Ergebnis dieser Unterss. stellt Vf. folgende Sätze auf: Die B. der Ndd. in den Mischungen von Ricin u. Antiricin in verschiedenen Verhältnissen, bei wechselnden Eigenschaften der Mischungen, aber gleichen Mengen von Toxinen und Antitoxinen, und auch die antitoxischen u. toxoaktiven Charaktere der Verbb. von Toxinen und Antitoxinen beweisen, daſs diese beiden Substanzen sich binden oder sich gegenseitig unter verschiedenen Verhältnissen sättigen. Zugleich gemischt, bilden die Toxine

und Antitoxine nicht blofs eine einzige Verb., sondern eine Reihe von Verbb., in welchen die eine der beiden Substanzen mehr oder weniger gesättigt ist, und welche deshalb mehr oder weniger wirksam sind. Die Antitoxine binden sich aufserhalb des Körpers in vitro mit den Toxinen, und, indem sie mehr oder weniger deren Affinitäten, ohne sie zu zerstören, sättigen, ist ihre Wirkung auf die Toxine genau gleicher Art, wie diejenige der immunisierenden Substanzen auf die Mikroben. (Ann. Inst. Pasteur **16.** 331—45.) PROSKAUER.

E. Debuchy, *Die Sterilisation von Katgut.* Im weiteren Verlauf seiner Unterss. über die Sterilisation von Katgut (J. Pharm. Chim. [6] **14.** 151; C. **1901.** II. 788) suchte Vf. die Einw. der Hitze auf Katgut, welches sehr langsam entwässert war, zu ermitteln. Die Verss. ergaben, dafs dadurch eine Verminderung im Vergleich zur ursprünglichen Widerstandsfähigkeit um ca. 20 % hervorgerufen wurde. Das Austrocknen fand durch Erhitzen in einem Trockenbad bis 110° statt. Wurde es in einem Autoklaven bei 120° in Ggw. von Alkoholdämpfen ausgeführt, so betrug diese Abnahme 28 %. Die Verss. wurden mit Fäden schwacher NoNo. (00,0 und 1) angestellt.

Um die mit Mifsständen für den Katgutgebrauch verbundene Verminderung der Widerstandsfähigkeit möglichst zu vermeiden, vereinigt Vf. die Sterilisation von Katgut durch Hitze mit derjenigen der Behandlung mit chemischen Substanzen. Die Katgutfäden werden mit CS_2 entfettet und in einer 2 %igen Lsg. von $AgNO_3$ 15 Tage lang belassen; darauf werden sie mit steriler NaCl-Lsg. bis zum Verschwinden der AgCl-Rk. und schliefslich mit sterilisiertem W. gewaschen. Es folgt dann das Erhitzen im Autoklaven, und zwar eine Woche lang täglich bei 80°, oder zweitägiges Aufbewahren in einem 25 % Zimmtöl enthaltenden A., worauf wieder mit abs. A. wiederholt gewaschen werden mufs. Das Katgut wird in einer alkoh. Lsg. von Naphtol oder in Carbolsäure aufbewahrt. (J. Pharm. Chim. [6] **15.** 529—33. 1/6.) PROSKAUER.

Francesco Nicola, *Über das Glykocyamin und das Glykocyamidin und über das Ptomain der Harne der Maserkranken.* Nach GRIFFITHS (C. r. d. l'Acad. des sciences **113.** 656; **114.** 496) enthalten die Harne Infektionskranker spezifische basische Substanzen, und speziell die von Maserkranken Glykocyamidin. Diese letztere Angabe hat Vf. bei der Extraktion des Harns eines typisch Maserkranken in der von GRIFFITHS angegebenen Weise durchaus nicht bestätigt gefunden, wie Vf. überhaupt auch die anderen Angaben von GRIFFITHS über angeblich von ihm aus den Harnen Infektionskranker extrahierten Ptomaine und die von ihm aufgestellten Formeln für irrig hält. Der aus dem untersuchten Harn (2800 ccm) schliefslich hinterbleibende, gelblich gefärbte, amorphe, neutrale Rückstand (2 mg) bestand wahrscheinlich nur aus ein wenig Pigment. Um aber die Angaben von GRIFFITHS über das bei Maserkranken angeblich auftretende Ptomain (Glykocyamidin) näher zu prüfen, hat Vf. noch synthetisch die bisher wenig untersuchten Basen, das *Glykocyamin* und das *Glykocyamidin*, dargestellt. — *Glykocyamin*, HN : C(NH·CH_2COOH)NH_2, wurde in der von NENCKI u. SIEBER (J. pr. Chem. [2] **17.** 477) angegebenen Weise gewonnen, wobei zweckmäfsig die Innentemperatur nicht 110°, die des Bades nicht 130° überschreiten soll. Weifse Krystalle, fast unl. in A. und Ä.; bei 15° 1 Tl. in 280, bezw. 283 Tln. W. l.; bräunt sich bei 220°, bei 250° fast schwarz, aber auch bei 300° noch nicht geschm. Die wss. Lsg. giebt mit Kupferacetat einen hellblauen, mit $HgCl_2$ einen weifsen, mit $PtCl_4$ einen zll. Nd.; verhält sich gegen $AgNO_3$ wie Kreatin, d. h. fällt damit erst bei Zusatz von NaOH, giebt wie dieses keine Substitutionsderivate (Methylester etc.). Das Chlorhydrat des Glykocyamins, rhombische, in W. sll. Prismen, liefert beim Erhitzen auf 140—150° unter Austritt von 1 Mol. W. das Glykocyamidinchlorhydrat, aus dem die *Base* selbst, $C_3H_5N_3O$, zweckmäfsig mittels frisch

gefälltem Bleihydrat in Freiheit gesetzt wurde. Weiße Krystalle von schwach alkal. Rk., F. über 300°, unl. in A. u. Ä., sll. in W. Die wss. Lsg. reduziert FEHLING'sche Lsg., fällt mit $ZnCl_2$ weiße, glänzende Nadeln, mit $PtCl_4$ ein sich langsam absetzendes Pt-Salz, $(C_4H_4N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$, fast unl. in A., mit $HgCl_2$ einen weißen Nd., mit Phosphormolybdänsäure unter Reduktion einen gelben Nd., giebt die Rk. von WEYL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 2175) — Rotfärbung u. dann auf Zusatz von Essigsäure Blaufärbung —, sowie die von JAFFÉ (Ztschr. physiol. Ch. **10**. 399) — Rotfärbung. Giftwirkung besitzt Glykocyamidin nicht. (Giorn. Farm. Chim. **51**. 241—50. Juni. [17/1.*] Turin. Chem.-pharmazeut. Lab. von GUARESCHI.) ROTH.

Analytische Chemie.

A. Gascard, *Bestimmung des Schmelzpunktes. Abänderung der „klassischen" Methode.* Da das alte Verf. der Bestimmung von F. eine Ermüdung der Augen zur Folge hat, indem man zugleich rühren und das Thermometer beobachten muß und außerdem die richtige Beobachtung erschwert, so hat der Vf. das Thermometer, an welchem die mit der Substanz gefüllte Kapillare befestigt ist, in einem Stativ unbeweglich in der Heizfl. angebracht. Das Umrühren der Fl. (Schwefelsäure), in welche das Thermometer mit der Substanz eintaucht, geschieht mittels eines elektrisch angetriebenen Rührwerkes. (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 517—19. 1/6.) PROSK.

R. Marc, *Ein bequemer Apparat zur Bestimmung des Chlors durch Titration.* Die Substanz befindet sich in einem BUNSEN'schen Kohlensäureapp. *a*, dessen Ansatzrohr mit Schliff durch ein angeblasenes Zuleitungsrohr *b* ersetzt ist. Dieses ist mittels eines Kautschukstopfens mit einem tubulierten Kölbchen *c* verbunden und ragt bis in die Mitte desselben hinein. Die Spitze von *b* ist zweckmäßig etwas nach abwärts gekrümmt. In den Hals des Kölbchens paßt eine mit Kautschukstopfen versehene Kugelröhre oder Pipette *d*. Man füllt die Vorlage bis beinahe an den Hals mit Jodkalium, die Pipette bis zu einem Drittel der Kugel gleichfalls mit Jodkalium u. setzt dieselbe mit dem Finger oder durch Korken verschlossen, fest auf. Man hat dann einen zwischen Jodkalium abgeschlossenen Luftraum *e*. Der eingeschliffene Salzsäurebehälter *f* wird, wie auf der Fig. 9 angegeben, mit der nötigen Menge konz. Salzsäure beschickt. Das Kölbchen mit der Substanz wird nur schwach erwärmt u. gleichzeitig durch einen Strom trockener Kohlensäure die Salzsäure hineingetrieben. Wenn alle Salzsäure sich im Kölbchen *a* befindet, reguliert man, nachdem das obere Ende der Pipette geöffnet ist, den Kohlensäurestrom so, daß er nur eben der Chlorentw. das Gleichgewicht hält. Man erhitzt bis zur vollständigen Zers. der Substanz, verstärkt dann den CO_2-Strom, zieht die Pipette heraus und ent-

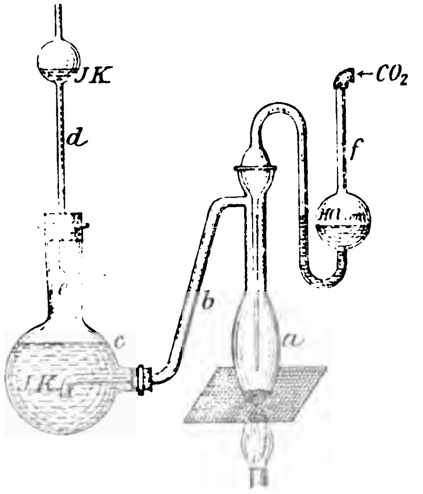


Fig. 9.

leert die Vorlage durch Abwärtsdrehen. Der App. eignet sich zur Bestimmung von Superoxyden, dann von solchen Substanzen, welche wegen Nebenrkk. nicht in eigener Lsg. titriert werden können, z. B. Ceriterden, oder für Fälle, in denen die Substanz selbst noch weiter untersucht werden soll. (Chem.-Ztg. **26**. 556—57. Chem. Lab. d. techn. Hochschule München.) Woy.

Démichel, *Über das Natrometer*. Dieses Aräometer hat den Zweck, den Gehalt einer Pottasche an Soda zu bestimmen und ist zuerst 1844 von Pesier konstruiert, vom Vf. 1897 verbessert worden. Vf. bespricht die Mittel, die richtige Aichung der Instrumente zu kontrollieren. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 204—9. 15/6.) Woy.

Franz Hanaman, *Apparat für elektroanalytische Zwecke*. Der App. soll den Zweck erfüllen, die für die gebräuchlichen elektroanalytischen Bestimmungs- und Trennungsmethoden unbedingt erforderlichen Nebenvorrichtungen in einem kleinen Raume zu vereinigen. Er enthält demnach einen Rheostaten mit 110 Ω Gesamtwiderstand, einen Voltkonstantapparat zur Erzielung bestimmter Spannungen und eine Vorrichtung zur Einschaltung von Ampèremeter und Voltmeter. Der Voltkonstantapparat, nach dem Gefällsdrahtprinzip konstruiert, besitzt eine Anzahl kreisförmig angeordneter Metallknöpfe mit dazwischen befindlichem Nickelindraht von je 1 Ω Widerstand; eine metallische Kurbel, die über die Knöpfe federnd gleitet, ermöglicht die Variierung des Widerstandes und damit die Herstellung verschiedener Spannungen (bei Verwendung eines Akkumulators von 1 bis 2 Volt, bei 3 Akkumulatoren von 3 bis 6 Volt, je mit 9 Zwischenstufen). Die nähere Einrichtung des App. kann nur an der Hand der dem Original beigegebenen Abbildungen verständlich gemacht werden. (Z. f. Elektrochemie **8**. 398—401. 19/6. [Mai.] Wien. Elektrolyt. Laboratorium.) Böttger.

O. Emmerling, *Über Ammoniakbestimmung in Wässern*. Die direkte kolorimetrische Ammoniakbestimmung in Wässern mittels des *Nessler'schen Reagenzes* wird ungenau, sobald in der Probe Eiweifskörper vorhanden sind, weil diese das Auftreten der bekannten Gelbfärbung in hohem Mafse verzögern. In derartigen Fällen, z. B. bei Abwässern, ist es deshalb unbedingt erforderlich, nach Zusatz von Natronlauge oder Magnesiumoxyd, am besten Bleihydroxyd, zu destillieren und das Ammoniak in dem Kondensat zu ermitteln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2291. 21/6. [12/6.] I. Chem. Univ.-Lab. Berlin.) Stelzner.

Maurice Pontio, *Beitrag zur Untersuchung einer Legierung von Antimon, Zinn und Kupfer, welche Eisen und Blei enthält*. (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 577—79. 15/6. — C. **1902**. I. 1422.) Proskauer.

Andrea Archetti, *Zur Bestimmung des Cyanwasserstoffs*. Ein bestimmtes Vol. der Cyanwasserstofflsg. wird mit einer gewogenen überschüssigen Menge Quecksilberchlorür *(P)* in einem kleinen Erlenmeyerkolben geschüttelt und setzt sich nach der Gleichung um:

$$Hg_2Cl_2 + 2HCN = Hg(CN)_2 + 2HCl + Hg.$$

Man filtriert, behandelt den Rückstand auf dem Filter selbst mit verd. Salpetersäure (1 Vol. HNO_3, D. 1,40 + $^1/_2$ Vol. W.), wodurch das freie Quecksilber gel., das überschüssige Calomel aber unverändert bleibt. Dasselbe wird ausgewaschen und gewogen *(p)*. Die Menge des in der untersuchten Lsg. enthaltenen HCN ist $(P-p)\,\frac{56}{471}$. (Chem.-Ztg. **26**. 555. 18/6. Pavia.) Woy.

Riechelmann u. Leuscher, *Schneller Nachweis von Borsäure in Leberwürsten etc.* Man bringt einen Teil der Wurst ohne den Darm in ein Becherglas und übergiefst

mit so viel h. salzsäurehaltigem W. (auf 1 l H_2O etwa 10 ccm einer 30%igen Salzsäure), dafs nach dem Zerrühren mit einem Glasstabe ein dünner Brei entsteht, der beim Filtrieren einige wenige ccm Filtrat giebt. Man läfst dann ruhig erkalten, bis alles Fett erstarrt ist. Hierauf erst filtriert man durch ein kleines nasses Faltenfilter in ein Reagensrohr, giebt einen Tropfen Filtrat auf gutes empfindliches Curcumapapier und trocknet bei etwa 60° C. Die gebräunten Streifen prüft man mit einem Tröpfchen $^1/_{10}$ Normalkali, wobei bei Ggw. von Borsäure die bekannte Bläuung eintritt. Eine Farbenkontrolle führt man der Sicherheit halber mit demselben Alkali auf den gelb gebliebenen Stellen aus. Um zuverlässige Resultate zu erhalten, ist es nötig, das Aufbringen jeder Spur von Fett auf das Curcumapapier zu vermeiden, nicht höher als 60° zu erwärmen und recht empfindliches Papier (E. Merck, Darmstadt) in Anwendung zu bringen. (Z. öffentl. Ch. 8. 205—6. 15/6. Öffentl. chem. Lab. von Dr. A. Forster-Plauen i. V.) Woy.

H. Siemssen, *Ammonium dithiocarbonicum als Reagens auf Metalle.* Vf. hat die Rkk. der Metalle gegenüber Schwefelammon und Ammoniumdithiocarbonat neben einander in einer Tabelle zusammengestellt, aus der zu ersehen ist, dafs das Ammoniumdithiocarbonat in den meisten Fällen eben so brauchbar ist, wie das Schwefelammon. (Pharm. Ztg. 47. 492. 21/6.) Düsterbehn.

Henrik Enell, *Untersuchung von Hydrargyrum jodatum flavum auf freies Quecksilber.* Man schüttelt 0,5 g des Präparates in einer Glasstöpselflasche einige Minuten mit einer Lsg. von 1 g KJ in 10 g W., wobei vollständige Zers. in Hg und HgJ_2 eintritt, giebt dann 25 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. hinzu, schüttelt so lange (10—20 Minuten), bis alles Hg gel. ist, und titriert das überschüssige Jod mit Thiosulfat zurück. 15,29 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. sind erforderlich, um das bei der Zers. des Hg_2J_2 durch die KJ-Lsg. entstehende Hg in HgJ_2, bezw. $HgJ_2 \cdot KJ$ überzuführen; aus dem Mehrverbrauch an Jodlsg. läfst sich der Gehalt des Präparates an freiem Hg leicht berechnen. — Das Präparat ist in schwarzen Gläsern aufzubewahren. (Pharm. Ztg. 47. 491. 21/6.) Düsterbehn.

Oskar Geisel, *Vorschlag zu einer neuen technischen Zinnbestimmungsmethode besonders in Pinkbädern.* In einer Zinnchloridlsg., die in 10 ccm 0,75—0,100 g SnO_2 enthält, wird alles Zinn durch Natronlauge in der Kälte quantitativ ausgefällt, bevor noch alle Salzsäure neutralisiert ist. $SnCl_4$ bildet mit verschiedenen Farbstoffen anders gefärbte Lacke. Vf. giebt von einer 1%igen Lsg. von Malachitgrün einige Tropfen in Zinnchloridlsgg. obiger Konzentration, die etwa goldgelb mit grüner Nüance gefärbt werden. Man titriert mit $^1/_{10}$ n. Natronlauge, wählt ein geräumiges Becherglas, stellt dasselbe auf eine weifse Unterlage und titriert so lange, bis der letzte Tropfen die Fl. um keine Nüance mehr blau färbt. Berechnet man danach aus den verbrauchten ccm Natronlauge die Menge SnO_2 nach der Gleichung:

$$SnCl_4 + 4NaOH = Sn(OH)_4 + 4NaCl,$$

so erhält man Daten, kleiner, als die thatsächlich vorhandenen, gravimetrisch bestimmten Mengen, doch damit in einem festen Verhältnis stehend. Dieses Verhältnis verleitet zur Annahme folgender Gleichung:

$$7NaOH + 2SnCl_4 = Sn(OH)_4 + SnCl(OH)_3 + 7NaCl.$$

Berechnet man nun nach dieser Gleichung das SnO_2 aus den verbrauchten ccm $^1/_{10}$ n. Lauge, so erhält man Ergebnisse, die mit denen der gravimetrischen Methode ziemlich gut übereinstimmen. Bei Salzsäureüberschufs ist die volumetrische Methode mit Malachitgrün fehlerhaft (Chem.-Ztg. 26. 553—54. 18/6.) Woy.

Le Goff, *Über gewisse Farbenreaktionen der roten Blutkörperchen des diabetischen*

Blutes. Während normale rote Blutkörperchen aus einem Gemisch von Eosin u. Methylenblau das Eosin aufnehmen — Acidophilie — färben sich die Erythrocyten des diabetischen Blutes bei Anwendung jenes Gemisches bekanntlich mit dem Methylenblau, sind also basophil. Vf. hat nun gefunden, daſs auch reines *Hämoglobin* (wie das Blut als Deckglaspräparat mikroskopisch untersucht) normalerweise acidophil, nach Zusatz von etwas *Glucose*, *Lävulose* oder *Xylose* aber basophil ist; auch durch *Acetaldehyd* u. *Aceton* wird es basophil. In Deckglaspräparaten von normalem Blut kann man gleichfalls durch Zusatz der genannten Stoffe die Erythrocyten basophil machen, wenn man die Lsgg. jener Substanzen dem Blute vor der Fixierung beimischt. Nach erfolgter Fixation ist jeder Zusatz wirkungslos. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1119—20. [12/5.*].) BURIAN.

Ed. Crouzel, *Eine Anwendung der Farbenreaktion des im Harn ausgeschiedenen Santonins.* Santoninharn giebt bekanntlich mit Alkalien eine intensiv rote Farbe. Die Empfindlichkeit dieser Rk. ist mit konz. Ätzkalk wesentlich erhöht, am stärksten, wenn Ätzkalk in statu nascendi angewendet wird, was mit Calciumcarbid geschehen kann. Nach Einnahme von 0,1 g Santonin trat die Rk. in dem innerhalb 60 Stdn. produzierten Harn auf. Die Rotfärbung hält je etwa $^1/_2$ Stde. an, um allmählich zu verblassen u. ins natürliche Gelb überzugehen. Santonin direkt giebt die Rk. nicht. Diese intensive Rk. kann dazu dienen, um die Funktion der Nieren zu beobachten u. Nierenkrankheiten zu diagnostizieren. (Ann. Chim. anal. appl. 7. 219—20. 15/6.) WOY.

A. Desmoulière, *Nachweis von Gelatine und Gelose in Konfitüren.* MÉNIER hat schon 1879 zum Nachweis der Gelose die mkr. Prüfung auf Diatomeen empfohlen, namentlich von Grammatophora marina u. Arachnoidiscus japonicus, welche von den Meeralgen, dem Ausgangsmaterial der Gelosefabrikation, mechanisch festgehalten werden. Bei der verbesserten Reinigung der Gelose werden derartige Verunreinigungen jedoch entfernt, so daſs der mkr. Nachweis versagt, u. dafür ein chemischer eintreten muſs. Der Nachweis ist verschieden, je nachdem, ob gleichzeitig Gelatine vorhanden ist oder nicht.

Zur Prüfung auf Gelatine giebt man zu 20 g der Konfitüren 100 ccm 90%ig. A. tropfenweise zu, läſst 2—3 Stdn. absitzen, dekantiert vorsichtig u. prüft die h. wss. Lsg. des Nd. mit Tannin und Pikrinsäure, welche mit Gelatine Fällungen geben, währen durch Ätzkalk NH_3 entwickelt wird. Bei Ggw. von Gelatine löst man 30 g Substanz in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade durch Hinzufügung von 10 ccm W., giebt allmählich unter gutem Rühren 150 ccm 95%igen A. zu, läſst 12 Stdn. absitzen, dekantiert vorsichtig, löst den Rückstand in 50 ccm W., kocht auf, macht mit Kalkw. deutlich alkal., kocht 2—3 Minuten auf und koliert durch Leinwand zur Abscheidung des Calciumpektats. Die klare Fl. wird mit Oxalsäurelsg. neutralisiert oder ganz schwach alkal. gestellt, im Wasserbade auf 30 ccm eingedampft, dann nach Zugabe von 2 ccm Formol zur Trockne gebracht, mit 50 ccm W. aufgenommen, einige Minuten gekocht u. durch einen Heiſswassertrichter filtriert. Das Filtrat wird auf 7—8 ccm eingedampft, indem man die sich am Rande ausscheidenden Teile immer wieder zu lösen sucht, u. in ein Reagensgläschen gegossen. Bei Ggw. von Gelose wird der erkaltete Inhalt eine feste Gallerte. Fehlt Gelatine, so erübrigt sich die Alkoholfällung, und man verfährt gleich wie oben beschrieben. Fruchtteile werden zuvor durch ein Koliertuch entfernt. (Ann. Chim. anal. appl. 7. 201—4. 15/6.) WOY.

Adrian u. Trillat, *Die Zusammensetzung und Bestimmung des Natriummethylarseniats.* (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 569—73. 15/6. — C. **1902**. II. 1.) PROSKAUER.

G. Patein, *Über die Bestimmung der Laktose in der Milch.* Die Unterschiede,

welche bei der Bestimmung der Laktose in der Milch einmal durch das chemische Verf., auf der anderen Seite durch das Saccharimeter gewöhnlich erhalten werden, beruhen darauf, daſs man in letzterem Falle zur Ausfällung störender Bestandteile der Milch Mittel, wie z. B. Bleiacetat, basisches Bleiacetat, anwendet, die aber ihren Zweck nicht völlig erfüllen. Vf. setzt daher für die polarimetrische Ermittelung des Zuckergehaltes an Stelle der genannten Fällungsmittel das von DUFAU und ihm (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 226; C. **1902**. I. 954. 1178) bereits für die Analyse zuckerhaltiger Fll. empfohlene, salpetersäurehaltige Merkurinitrat. Er verfährt folgendermaſsen: 50 ccm Milch werden mit 10 ccm des Reagens gefällt, auf 100 ccm aufgefüllt, geschüttelt und filtriert. Das Filtrat wird im Polarimeter beobachtet.

Hat man nur kleine Mengen von Milch, wie z. B. bei der Unters. von Frauenmilch, so läſst sich das Verf. auch mit der Fl. anwenden, welche man von der Bestimmung des Milchfettes nach der Methode von ADAM zurückbehält. Das Laktoserum, welches von der äther.-alkoh. Fettlsg. getrennt ist, wird in einer 50 ccm fassenden graduierten Eprouvette gesammelt, nach dem Auffüllen auf 50 ccm mit obigem Reagens gefällt und absetzen gelassen. Die S. wird vorsichtig mit verd. Natronlauge abgestumpft, dann wird die Fl. filtriert, u. nachdem das Volum wieder hergestellt ist, polarisiert. Die Fll. lieſsen sich nach dem Polarisieren noch zur Bestimmung des Zuckers mittels FEHLING'scher Lsg. benutzen.

Vf. hat vergleichsweise die Trichloressigsäure für die Fällung der Eiweiſsstoffe zu obigem Zwecke benutzt, konnte aber dabei keine so befriedigenden Resultate erhalten, wie bei Anwendung des „Nitroquecksilberreagens“ erzielen. (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 505—9. 1/6.) PROSKAUER.

Otto Hehner u. **Charles W. Hehner**, *Über Fluoride als Konservierungsmittel für Butter, nebst Beobachtungen über ihren Einfluſs auf die künstliche Verdauung.* In Butterproben, welche sich ihrem ganzen Verhalten nach als mit einem Konservierungsmittel versetzt charakterisierten, konnten weder Borsäure, noch Salicylsäure, Benzoësäure oder Sulfite nachgewiesen werden, schlieſslich aber Fluornatrium. 50 g Butter werden geschmolzen, die wss. Schicht abfiltriert, mit Natronlauge schwach alkal. gemacht, abgedampft, geglüht und das Verhalten des Rückstandes nach Zugabe von konz. Schwefelsäure gegen ein Uhrglas geprüft. Gleichzeitige Ggw. von Borsäure verhindert infolge B. von Fluorbor die Ätzung. Der Sicherheit halber prüfe man daher stets zuvor auf Borsäure. Man kocht die wss. Schicht der Butter mit Chlorcalcium auf, giebt Soda in kleinem Überschuſs zu, filtriert den Nd. ab, glüht ihn, nimmt mit h. verd. Essigsäure auf, welche die Carbonate, Borate und Phosphate löst, und prüft den unl. Rückstand auf Fluor. Der Vers., dieses Verf. auch zu einem quantitativen zu gestalten, gelang nicht. Eine in England als Konservierungsmittel verwendete Probe Fluornatrium enthielt 98 % NaF und gab eine deutliche Rk. auf Blei. Es wurden 20 Butterproben mit Fluornatrium angetroffen, 10 davon hatten auſserdem 0,18—0,36 % Borsäure. Sie scheinen sämtlich aus Frankreich bezogen zu sein. Milch enthält nur Spuren von Fluorsalzen. Der Gehalt der Butterproben an NaF betrug 0,02—0,06 %. Bei Annahme von 13 % W. in der Butter enthielt somit der wss. Teil 0,16—0,46 % NaF.

Zur Prüfung der physiologischen Wirkung derartiger Fluornatriumlsgg. wurden 10 g lufttrockenes Arrowroot in h. W. gel., auf 250 ccm gebracht und bei 38° C. mit 5 ccm Speichel stehen gelassen. Nach einer Stunde gab Jod nur eine braune Farbe. Der gebildete Zucker entsprach 42,63 % Maltose der eingewogenen Stärke. Nach Zugabe von 0,1 g NH_4F mit einem Gehalte von 55,8 % Fluor gab Jod unter sonst gleichen Versuchsbedingungen kräftige Blaufärbung, ein reduzierender Zucker war gar nicht gebildet. Genau ebenso wirkte NaF, so daſs also 0,04 % NaF die Wirkung des Speichels aufhebt. Ferner wurden je 50 g hart gekochtes fein zer-

riebenes Eiweifs mit 250 ccm einer 0,2°/$_0$igen Salzsäurelsg. auf 40° C. erwärmt und so viel Pepsin zugegeben, dafs das Eiweifs gelöst werden konnte. Ohne Zusatz von Fluorsalzen war dies in 5 Stunden geschehen, durch 0,1 g NH_4F wurde die Lsg. anscheinend vollständig verhindert, bei 0,05 g war ein recht grofser Teil des Eiweifses ungelöst geblieben. Schon weniger als 0,02°/$_0$ Fluorsalz stören die Pepsinverdauung sehr erheblich. In Milch hindern Fluorsalze so lange die Labwirkung nicht, als die vorhandenen Kalksalze zur Fluorfällung genügen. Darüber hinaus wird die Labwirkung sofort aufgehoben. Auch die Diastasewirkung wird sichtlich beeinträchtigt, aber nicht so sehr, wie die Speichelwirkung. (The Analyst. **27**. 173—79. Juni. [7/5.*].) Woy.

H. Droop Richmond und **J. B. P. Harrison**, *Schnelle Bestimmung von Borsäure in Butter.* In England ist ein Gehalt der Butter von 0,5°/$_0$ Borsäure gestattet. Vff. benutzten bisher die Methode von Thomson in folgender Abänderung: ca. 25 g Butter werden in ein Stöpselglas eingewogen und so viel W. zugegeben, dafs die wss. Fl. einschliefslich der in der Butter eingebrachten Wassermenge so viel Kubikzentimeter ausmacht, als Gramm Butter genommen wurden. Man giebt 10—15 ccm Chlf. zu, erwärmt und läfst die Schichten sich trennen. Man entnimmt einen aliquoten Teil der wss. Schicht, von welcher jedes Kubikzentimeter die Borsäure von 1 g Butter enthält, macht alkal., trocknet ein, glüht, löst in W., filtriert, neutralisiert mit Methylorange als Indikator, kocht auf, giebt Glycerin zu und titriert. Ohne Veraschung findet man 0,05—0,10°/$_0$ Borsäure zu viel.

Noch einfacher gestaltet sich jedoch die Borsäurebestimmung unter Benutzung der Methode Denigès' (J. Pharm. Chim. [6] **2**. 49). Der Umschlag mit Phenolphtaleïn hängt bei dieser Methode sehr von der Temperatur ab. In Siedetemperatur ist der Umschlag jedoch konstant und genügend scharf. Auf Grund vieler Vorverss. wurde folgende Arbeitsweise angenommen: 25 g Butter werden in einem Becherglase mit 25 ccm einer Lsg. versetzt, welche 6 g Milchzucker und 4 ccm n. Schwefelsäure in 100 ccm enthält. Man erwärmt, rührt gut durcheinander, läfst die Schichten sich trennen, entnimmt 20 ccm, titriert diese nach Phenolphtaleïnzugabe, sd. mit $^1/_2$ n. NaOH bis gerade zur Rötung, giebt 12 ccm Glycerin zu und titriert wieder bis zur Rötung. Die Differenz beider Titrationen abzüglich der von 12 ccm Glycerin verbrauchten Alkalimenge mit 0,0368 multipliziert, giebt die Borsäure in 20 ccm wss. Fl., deren Menge $\times \frac{100 + {}^0/_0 \text{ W.}}{20}$ den Prozentgehalt Borsäure in Butter giebt. Als Durchschnittswert können 13°/$_0$ W. in Butter gelten. Multipliziert man die verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n. Lauge mit 0,2, so giebt die erhaltene Zahl die Prozente Borsäure mit einer Genauigkeit, welche bei 12 Verss. noch besser als 0,03°/$_0$ war. (The Analyst **27**. 179—82. Juni. [9/4.*].) Woy.

Moritz Kitt, *Zur Bestimmung der Jodzahl.* Vf. hat (Chem.-Ztg. **25**. 540; C. **1901**. II. 325) nachgewiesen, dafs es gelingt, den Titer der Hübl'schen Jodsublimatlsg. minder veränderlich zu machen, indem man die Jodlsg. vor dem Gebrauche kurze Zeit, etwa 1 Stde. am Rückflufskühler kocht. Eine Hübl'sche Lsg. verlor durch einjähriges Stehen 62,4°/$_0$ der ursprünglichen Jodmenge, eine gleiche Lsg. durch fünfstündiges Kochen sofort 63,9°/$_0$, durch ein weiteres Stehen während eines Jahres aber dann nur noch 3,7°/$_0$. Die gekochte, wie die abgelagerte Jodlsg. gaben in angemessenem Jodüberschufs angewendet mit dem Hübl'schen Verf. bei einem Leinöle gut übereinstimmende Zahlen. (Chem.-Ztg. **26**. 554. 18/6. Olmütz.) Woy.

B. Kohlmann, *Über die Beurteilung des Zusatzes mehlhaltiger Stoffe zur Wurst.* Die Behauptung der Fleischer, ein Zusatz von Mehl oder Semmel zur Wurst sei nötig, um die Wurstmasse zu binden, ist dadurch widerlegt, dafs von 106 Wurst-

proben, die Vf. im Laufe dieses Jahres untersucht hat, 87 völlig mehlfrei waren. Der Mehlzusatz hat nur eine finanzielle Bedeutung. 60 g (für 3 Pfennig) trockene Semmel saugen mit Leichtigkeit 190 g W. auf, so dafs 1 kg wss. Semmelmasse etwa 12 Pfennig kostet, während 1 kg knochenfreies Fleisch meist wesentlich mehr als das Zehnfache kostet. Vf. spricht sich für einen allgemeinen Deklarationszwang jedes Mehlzusatzes, auch eines solchen bis 2°/$_0$, aus. (Z. öffent. Ch. 8. 201—2. 15/6. [23/5.] Leipzig.) Woy.

Riechelmann und **Leuscher**, *Nachweis von Sandelholz in Kakao.* Sandelholz läfst sich in Schokoladensuppenpulver, zu deren Auffärbung es häufig benutzt wird, leicht mikroskopisch nachweisen. Zum chemischen Nachweis schüttelt man 2—3 g der Substanz in einem Reagensglase mit 10 ccm absol. A. Bei reinem Kakao bleibt die Lsg. farblos, höchstens mit einem Stich ins gelbliche, verd. NaOH giebt darin eine weifse Fällung, alkoh. oder wss. Eisenchlorid keine Rk. Der filtrierte, alkoh. Auszug von Sandelholz giebt mit NaOH eine intensiv violette Färbung, mit Eisenchlorid die gleiche Farbe. Bei Kakao sind daher selbst ganz schwache Färbungen des alkoh. Auszuges verdächtig. Man prüft letzteren dann vorsichtig mit Eisenchlorid, wobei Sandelholz die Violettfärbung zeigt. (Z. öffent. Ch. 8. 203—4. 15/6. Öffentl. chem. Lab. von Dr. A. Forster in Plauen i. V.) Woy.

Riechelmann und **Leuscher**, *Nachweis von Teerfarbstoffen in Eierteigwaren.* 40—50 g Substanz erhitzt man in einem Erlenmeyerkolben mit ca. 75 ccm Aceton und 100 ccm W. etwa 1 Stunde am Rückflufskühler im Wasserbade, giefst dann die Fl. in einen anderen Kolben, destilliert das Aceton ab, verd. mit 25—30 ccm W. läfst abkühlen, filtriert die Fl. durch ein feuchtes Filter ab u. färbt mit Wolle aus. Die Ggw. von W. im Aceton ist durchaus notwendig. (Z. öffent. Ch. 8. 204—5. 15/6. Öffentl. chem. Lab. von Dr. A. Forster in Plauen i. V.) Woy.

R. Peters, *Über die Ermittelung des Hafermehlgehaltes im Haferkakao.* Vf. hat die Methode von Goske (Z. öffent. Ch. 8. 22; C. **1902**. I. 603) nachgeprüft, sie aber nicht für brauchbar finden können. Sie leistet nicht entfernt das, was ihr Erfinder von ihr verspricht. Die Ablesung ist äufserst schwierig, die abgeschiedene feste M., die angeblich aus Hafermehl bestehen soll, ist je nach der Gröfse des Kakaogehaltes mehr oder weniger mit Kakao verunreinigt. (Pharm. Centr.-H. **43**. 324—25. 19/6. Dresden.) Woy.

P. Soltsien, *Approximative Bestimmung eines Kartoffelmehlzusatzes zur Hefe.* Im Anschlufs an die Publikationen von Kaiser (Chem.-Ztg. **26**. 180; C. **1902**. I. 833) und Hebebrand (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 5. 58; C. **1902**. I. 833) teilt Vf. folgendes Verf. zur annähernden Ermittelung eines Kartoffelmehlzusatzes zur Prefshefe mit. Etwa 2 g der Hefe (bei Ggw. von viel Stärke entsprechend weniger) verteilt man durch Schütteln in einem geradwandigen, mit Glasstöpsel versehenen Cylinder in 200 ccm W., setzt so viel Jodlsg. zu, dafs die M. stark und dauernd gelb gefärbt ist, und läfst vor Licht geschützt absitzen. Man giefst darauf die überstehende, hefehaltige Fl. nicht völlig ab, mischt den Nd. von neuem mit W. und Jodlsg. und wiederholt den Schlämmprozefs so oft, bis sich nur noch Spuren der jodhaltigen Hefe über der Stärke nachweisen lassen. Schliefslich spült man die Stärke in ein Porzellanschälchen und aus diesem, zum Schlufs unter Verwendung von Ammoniak, auf ein gewogenes Doppelfilter, wäscht zuerst mit verd. NH_3 (etwa 2,5°/$_0$ig.), bis keine Jodstärke mehr erkennbar ist, und darauf mit A. aus, trocknet bei niedriger Temperatur, am besten nur an der Luft und wägt, wobei man das eine Filter als Tara benutzt. Bei Einhaltung gleicher Bedingungen und Anwendung von graduierten Cylindern und mehr Material läfst sich schon aus dem Volum der Jodstärke ein

Rückschlufs auf die Höhe des Kartoffelmehlzusatzes ziehen. (Pharm. Ztg. 47. 491 bis 492. 21/6. Görlitz.) DÜSTERBEHN.

Gabriel Mátrai, *Über die Jolles'sche quantitative Harnsäurebestimmung.* Vf. hat mit dem bereits von FOLIN u. SHAFFER (Ztschr. physiol. Ch. 32. 552; C. 1901. II. 507) kritisierten JOLLES'schen Verf. der Harnsäurebestimmung sehr ungünstige Erfahrungen gemacht: in einem Vers. wurden nur 22,46°/₀, in einem anderen 55,27°/₀ der angewandten Harnsäure wiedergefunden. JOLLES hat kürzlich (Ztschr. physiol. Ch. 34. 31; C. 1901. II. 1324) Anwendung sehr verd. Lsgg. empfohlen; aber auch durch diesen Kunstgriff gelangt man nicht zu quantitativen Ergebnissen. (Ztschr. physiol. Ch. 35. 205—9. 15/5. [13/3.] Budapest. Chem.-mkr. Lab. des Dr. MÁTRAI.) BURIAN.

L. Niemilowicz, *Über die fraktionierte Oxydation mit Hilfe von Indikatoren und über zwei neue quantitative Bestimmungsmethoden der Xanthinkörper im Harn.* Durch fraktionierte Oxydation mit Hilfe von Indikatoren lassen sich Stoffe, deren Oxydationsgeschwindigkeit hinreichend verschieden ist, praktisch quantitativ voneinander trennen; als Indikator ist eine Substanz zu wählen, deren Oxydationsgeschwindigkeit zwischen jenen der beiden zu trennenden Stoffe die Mitte hält. Ein Beispiel möge dies Verf., dessen nähere Begründung im Original einzusehen ist, erläutern. Vf. setzte zu gleichen Quantitäten desselben Harns verschiedene Mengen (0 bis 16 ccm) $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$-Lösung hinzu und bestimmte in jeder Portion den nicht oxydierten Purinkörperrest mit $^1/_{50}$ n. Silberlsg. nach DENIGÈS. Er erhielt folgende Reihe:

ccm $KMnO_4$-Lsg. . . .	0	1	2	3	4	5	6	7	8
ccm Silberlsg. verbraucht	14,2	13,5	12,7	11,8	10,6	9,4	8,2	7,0	5,8
ccm $KMnO_4$-Lsg. . . .	9	10	11	12	13	14	15	16	
ccm Silberlsg. verbraucht	4,5	3,2	2,0	2,0	1,9	1,7	1,5	1,5.	

Wie man sieht, nimmt die zur Purinkörperfällung verbrauchte Silbermenge zuerst rasch, von 11 ccm Permanganatlsg. an jedoch ganz langsam ab. Diese Knickstelle der Kurve stellt den Punkt dar, wo die Oxydation der leicht oxydablen Harnsäure beendet ist, und die allmähliche Oxydation der schwer oxydablen Purin-(Xanthin)stoffe beginnt. Man kann nun diesen auch dadurch ermitteln, dafs man *Indigokarmin*, welches hinsichtlich seiner Oxydationsgeschwindigkeit zwischen der Harnsäure und den Xanthinbasen steht, in folgender Weise als Indikator benutzt: Für 1 ccm 0,5°/₀iger Indigokarminlsg. in 100 ccm angesäuertem W. verbraucht man nämlich zur Entfärbung 0,33 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$-Lsg. Setzt man dagegen 1 ccm jener Indigokarminlsg. zu 100 ccm angesäuerten Harnes, so wird (wegen der Mitbeteiligung anderer Stoffe, besonders der Harnsäure, an der Oxydation) bis zum Eintritt der Entfärbung natürlich viel mehr $KMnO_4$ konsumiert sein. Fügt man hierauf zu dem Gemisch einen weiteren Kubikzentimeter Indigokarminlsg. hinzu, so wird man nunmehr zur Entfärbung zwar weniger $KMnO_4$ verbrauchen, als für den ersten Kubikzentimeter, aber immerhin mehr, als für reine Indigokarminlsg. Erst wenn der Zusatz des Indigokarmins auf jenen Punkt fällt, wo die Harnsäure vollständig oxydiert ist, und die langsame Oxydation der Xanthinbasen beginnt, wird zur Entfärbung nicht oder nur sehr wenig mehr $KMnO_4$ erforderlich sein, als bei der reinen Indigokarminlsg. Beim Harn ist dieser Punkt gewöhnlich bereits nach dem dritten Zusatz erreicht.

Auf dies Prinzip hat Vf. zwei neue Methoden zur direkten *Bestimmung der Xanthinkörper im Harne* gegründet. Nachdem auf die beschriebene Weise die Harnsäure unter Zuhilfenahme von Indigokarmin als Indikator wegoxydiert ist, wird der übriggebliebene Purinkörperrest (d. h. die Xanthinbasen) entweder nach dem Verf.

von DENIGÈS oder nach jenem von HAYCRAFT bestimmt. Die erste von diesen beiden Methoden ist ebenso genau, wie das Xanthinbasenbestimmungsverfahren von SALKOWSKI, aber rascher ausführbar als letzteres; die zweite der Methoden ist genauer als die bisherigen Verff. — Die Details der Methoden u. die zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln sind im Original nachzulesen. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 264—98. 15/5. [27/3.] Lemberg. Mediz.-chem. Lab. d. Univ.) BURIAN.

André, *Über die Fehlerquellen, welche einige Medikamente und Nahrungsmittel bei der Bestimmung der Harnpurinverbindungen herbeiführen.* Die Bestimmung der Xanthinkörper ist mit Fehlerquellen verbunden, wenn der Harn, wie schon DENIGÈS zeigte, Jodide u. Bromide, ferner Albumine enthält. Vf. konnte feststellen, daſs Caffeïn u. Theobromin, sowie die diese Alkaloide enthaltenden Nahrungsmittel im stande sind, die Resultate der Bestimmung mittels der Magnesiumsilbermischung zu beeinträchtigen. Es erscheint ihm empfehlenswerter, die Harnsäure zu bestimmen, nachdem sie von den sie begleitenden Purinkörpern getrennt worden ist, und nicht en bloc mittels der oben angegebenen Methode. (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 522—27. 1/6. [7/5.].) PROSKAUER.

Riechelmann und **Leuscher**, *Nachweis von Teerfarbstoffen in eingemachten Früchten, Fruchtmarmeladen etc.* Man kocht einen Teil der Substanz, welche dünnfl. sein soll, daher event. mit W. verd. wird, ca. 1 Stunde mit drei bis vier weiſsen Wollfäden von 20 cm Länge aus, wäscht dann die Fäden mit k. W., übergieſst sie in einem Becherglase mit 20 ccm eines 2%ig. Ammoniakw., erhitzt etwa ¼ Stunde, nimmt die Fäden heraus, macht die Flasche schwefelsauer und färbt sie mit neuen Wollfäden aus. Sind diese deutlich gefärbt, und erleidet die Farbe durch Ammoniak keine Veränderung wieder, so ist die Anwesenheit eines Teerfarbstoffes bewiesen. (Z. öffent. Ch. **8**. 205. 15/6. Öffentl. chem. Lab. v. Dr. A. FORSTER. Plauen i. V.) WOY.

G. Patein u. **Brouant**, *Beiträge zur Untersuchung von Darmsteinen medikamentösen Ursprungs.* Die Darmsteine, welche Vf. untersuchte, bestanden aus einer in Bzn. l. u. Chlf. wl. Substanz, die sich als Schwefel erwies. Die Zus. war folgende:

W.	Schwefel	unbestimmbare organ. Stoffe	Magnesiumphosphat	Calciumphosphat	$CaCO_3$
11,95	16,3	2,0	10,95	6,14	52,66.

Die Steine enthielten weder Cholesterin, noch Gallenfarbstoffe, noch Xanthin, noch Cystin, noch Calciumoxalat.

Schwefelhaltige Darmsteine waren von TAPRET in einem Falle beobachtet worden, der mit dem vorliegenden, groſse Ähnlichkeit hatte und durch das Einnehmen von Schwefel und gebrannter Magnesia verursacht war. Auch die untersuchten Darmsteine waren gleichen Ursprungs. (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 509—12. 1/6.) PROSK.

Henri Alliot und **Emm. Pozzi-Escot**, *Zur Bestimmung der Diastasen, insbesondere über kolorimetrische Bestimmung des Oxydasen.* LABORDE hat (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 536; C. **98**. I. 746) ein kolorimetrisches Verf. zur Bestimmung der von Botrytis cinerea herrührenden Oxydase bekannt gegeben. Vff. sprechen diesem Vf. jeden Wert ab. Die Wirkung des Enzyme wird bedingt sowohl von ihrer absol. Menge, wie von ihrer Energie. Letztere hängt aber von Umständen ab, welche man zur Zeit noch durchaus nicht überschauen kann. Vielfache Verss. der Vff., einen zuverlässigen Maſsstab für die Wirkung der Enzyme zu finden, sind vollständig miſsglückt. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 210—12. 15/6. Lab. JACQUEMIN. Malzéville.) WOY.

E. Szterkhers, *Technische Analyse von Mennige, eine neue volumetrische Methode.*

Minium ist ein Gemisch von Pb_3O_4, d. i. $PbO_2 \cdot 2PbO$ mit nicht umgewandeltem PbO und als Verunreinigungen $PbSO_4$, SiO_2, unoxydiertem Blei etc. Der Wert des Miniums hängt ganz vom PbO_2-Gehalte ab. Zur Bestimmung desselben löst man 1 g Minium in sd. W. durch 1 ccm reine Salpetersäure, filtriert und wägt das bei 110° getrocknete PbO_2. Infolge geringer Löslichkeit des PbO_2 in HNO_3 ist die Methode nicht ganz genau, Anwendung von Essigsäure bietet jedoch keine Vorteile.

Von volumetrischen Methoden sind bisher die Oxalsäure- u. die Jodkaliummethode im Gebrauch. Vf. benutzt dagegen Natriumnitrit, welches mit PbO_2 nach der Gleichung reagiert:

$$PbO_2 + 2HNO_3 + NaNO_2 = Pb(NO_3)_2 + NaNO_3 + H_2O.$$

5 g Minium werden mit 100 ccm sd. W. und 5—7 ccm reiner Salpetersäure zers., 1/4 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, auf 50° abkühlen gelassen u. tropfenweise mit einem Überschufs einer titrierten Natriumnitritlsg. versetzt, welcher mit Kaliumpermanganatlsg. zurückgenommen wird. Zur Verwendung kommen eine etwa 1%ig. $NaNO_2$- und eine 0,8%ig. $KMnO_4$-Lösung. (Ann. Chim. anal. appl. 7. 214 bis 217. 15/6.) Woy.

A. Wencelius, *Analyse der Hochofen- und Generatorgase.* In Ergänzung seiner Mitteilung (Stahl u. Eisen **22**. 506; C. **1902**. I. 1380) giebt Vf. eine genaue Beschreibung des von ihm benutzten Apparates, welcher von der Firma E. Leybold's Nachf., Köln, angefertigt wird. (Stahl u. Eisen **22**. 663—667. 15/6.) Woy.

Technische Chemie.

J. Isaachsen, *Das Verhalten der Schornsteingase nach dem Verlassen des Schornsteins.* Im Anschlufs an den Vortrag von H. Wislicenus: „Zur Beurteilung und Abwehr von Rauchschäden" (Z. f. angew. Ch. **14**. 689; C. **1901**. II. 438), und auf Veranlassung dieses Forschers hat Vf. die ganzen Vorgänge, die beim Ausströmen der Essengase in die Atmosphäre auftreten, aufzuklären gesucht. Alles Mischen von Gasen beruht nach Vf. darauf, dafs in die einzelnen Teilchen des einen Gases die Neigung hineingelegt wird, sich von ihren Nachbarteilchen zu entfernen, so dafs die Teilchen des anderen Gases den Zwischenraum ausfüllen müssen. Diesen „Hauptsatz der Mischungslehre" erläutert Vf. durch Betrachtung der Grundformen des Mischens, die sich auf nur zwei Bewegungsvorgänge (a. divergente Strahlen und b. Kurvenbewegungen) zurückführen lassen. Beim gewöhnlichen Fabrikschornsteinrauch sind eine ganze Reihe von verschiedenen Bewegungsformen an der Arbeit, um den Rauch mit der äufseren Luft zu mischen, und untersucht Vf. gesondert die Mischung, welche a. durch die lebendige Kraft der Essengase, b. durch Wind, c. durch Diffusion und d. durch Auftrieb entsteht, unter Berücksichtigung der verschiedenen noch dabei in Betracht kommenden Faktoren, wie z. B. beim Auftrieb die Gröfse u. Anzahl der Kohlenstoffteilchen, die Ausstrahlung des Rauches etc., ferner der Einflufs der Mischung der Essengase mit der umgebenden Luft, der Einflufs der Rufswärme, des Wasserdampfes etc. auf den Auftrieb zur Geltung kommen. Sodann bespricht Vf. die meteorologische Seite der Rauchfrage, die Häufigkeit, Richtung u. Stärke der vertikalen Atmosphärenströmungen. Im Schlufskapitel: „Anwendung der Resultate" bei Bekämpfung der den Essengasen auf ihrem natürlichen Verdünnungswege entgegentretenden Gefahren erörtert Vf. zunächst die Mittel gegen das Abwärtsziehen des Rauches a. hinter der Esse u. b. durch lokale Windwirbel, um dann die Mittel zu besprechen, die dazu dienen können, die Mischung der Essengase mit Luft, die durch die lebendige Kraft der ersteren hervorgerufen wird, zu beschleunigen. Neben dem Hochführen der Essengase und dem Verdünnen derselben mit Hilfe ihrer lebendigen

Kraft erscheint als dritte Hauptaufgabe das möglichst dauernde Hochhalten, damit die Verdünnung, die selbst im günstigsten Falle sehr langsam vor sich geht, die nötige Zeit zur Verfügung hat. Demgemäſs muſs man soweit wie irgend möglich Rauch und Staub in den Essengasen vermeiden, weil diese durch Ausstrahlung in kürzester Zeit den Auftrieb vernichten, und muſs den Essengasen möglichst viel Wärme belassen, die man denselben rationeller in fühlbarer Form als in der latenten Form des Wasserdampfs zuführt. (Verh. Ver. zur Beförderung des Gewerbefleiſses **1902**. 171—227. Dresden-Plauen; Sep.) Roth.

H. Mennicke, *Elektrochemische Entzinnung der Weiſsblechabfälle* (Schluſs zu S. 161). Der Vf. unterscheidet einfache alkal. und kombinierte alkal. Elektrolyte, wovon die ersteren, freies Alkali (im Anfang gegen 7 %, während des Prozesses herabgemindert auf etwa 3—3,5 %) ohne jeden Zusatz enthaltenden die zweckmäſsigeren sind. Während der Elektrolyse wird allerdings der einfache Elektrolyt zu einem Gemisch von mindestens drei Elektrolyten. Der Vf. hat hieran Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt, wobei er die Menge des NaOH, des Stannats und des Carbonats wie auch die Temperatur variierte. Infolge des komplizierten Charakters der Lsg. lassen sich schwer zahlenmäſsige Angaben machen, doch konnte gefolgert werden, daſs hohe Temperatur u. starker Gehalt an freiem NaOH (also oftmalige Erneuerung des Elektrolyten) vorteilhaft sind, und daſs Na_2CO_3 keinen unmittelbaren Einfluſs ausübt, daſs aber die Menge des Stannats möglichst klein sein soll. — Kombinierte alkal. Elektrolyte, d. h. solche mit Zusatz von KCN, Oxalat, Phosphat, NaCl, Na_2SO_4 etc., zeigen neben geringen Vorteilen viele Übelstände, z. B. reichliche Auflösung von Fe und Pb und Verunreinigung des Zinnschwammes. — Bis unter 0,5 bis 0,7 % Sn kann aus Rentabilitätsgründen das Weiſsblech nur in Ausnahmefällen entzinnt werden.

Des weiteren wird vom Vf. die gewerbliche Anlage und Apparatur ausführlich beschrieben; hier sei nur erwähnt, daſs die Anode von den in Körben befindlichen Weiſsblechen gebildet wird, die Kathode von Eisenblechen oder den eisernen Badwandungen. — Das Zinn wird in dreifacher Form gewonnen: a) als Schwamm oder Schlamm am Boden, b) als Schwamm an den Zellenwänden, c) als kompakte Masse von groſser Reinheit; es empfiehlt sich, die einzelnen Partien getrennt zu behandeln. — Die Ausfällung der Schwermetalle durch Na_2S ist mit Schwierigkeiten verknüpft; ganz unmöglich ist es bis jetzt, gleichzeitig mit der Entzinnung Fe und Pb zu entfernen und so völlig reines Elektrolytzinn zu erhalten. — Oxydfreier Zinnschwamm kann direkt gepreſst und geschmolzen werden, während unreines Sn unter Beigabe geeigneter Zusätze im Schacht- oder Flammenofen verhüttet wird. Vollkommen reines (über 99 %ig.), namentlich bleifreies Zinn läſst sich durch hüttenmäſsige Raffination nicht herstellen; doch ist das Elektrolytzinn für Legierungszwecke, wie überall da, wo Verunreinigungen bis zu $1\frac{1}{2}$ % nichts schaden, wohl brauchbar. (Z. f. Elektrochemie 8. 381—95. 12/6. [April.] Hattersheim. Kreis Höchst a. M.) Böttger.

G. Lunge, *Zur Theorie des Bleikammerprozesses.* Vf. polemisiert gegen Riedel (Z. f. angew. Ch. **15**. 462; C. **1902**. I. 1379), dessen Antikritik auch nicht ein einziges positives Moment enthalte. (Z. f. angew. Ch. **15**. 581—83. 17/6. [Mai.] Zürich.) Woy.

E. Haagn, *Der Bleikammerprozeſs im Lichte der physikalisch-chemischen Theorien.* Nach Vf.'s Ansicht sind die Einwendungen von Riedel gegen die Theorie von Lunge (s. vorst. Ref.) ebenso unrichtig, als des ersteren Ausführungen über die physikalisch-chemische Behandlung des Bleikammerprozesses nicht dem jetzigen Standpunkt dieser Wissenschaft entsprechen. Der Nutzen der physikalisch-chemischen Forschung wird zweifelsohne in der Erkenntnis der günstigsten Bedingungen der Rk.

liegen, während die bisherige Forschung nur Vergleichswerte für analoge, nur durch die Gröfse verschiedene Verhältnisse schuf. (Z. f. angew. Ch. **15**. 583—85. 17/6.) Woy.

J. S. S. Brame u. Vivian B. Lewes, *Die Erzeugung gemischter Carbide von Mangan und Calcium.* Die Vff. haben versucht, durch Zusammenschmelzen von Kalk, Kohle und Mangandioxyd ein gemischtes Ca-Mn-Carbid zu gewinnen, welches bei der Zers. mit H_2O ein Gemisch von Acetylen, Wasserstoff und Methan liefern sollte. Während bei Verwendung geringer Substanzmengen im Laboratorium in der That das gewünschte Resultat erzielt wurde, verliefen im Grofsen ausgeführte Verss. ergebnislos; es wurde bei Anwendung von überschüssigem Kalk fast reines Acetylen, und bei Anwendung überschüssigen Braunsteins lediglich ein Gemisch von CH_4 und H erhalten, auch scheint eine Stromersparnis durch Zusatz von MnO_2 zu dem Gemisch von C und Kalk nicht erreichbar zu sein. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 755—59. 16/6. [5/5.*]) Henle.

G. Gin, *Bildung von Calciumcarbid.* Unter den Gasen, welche im Calciumcarbidofen in der Nähe der vertikalen Elektrode auftreten, befindet sich freier Sauerstoff, während in den aus dem Inneren des Ofens entweichenden Gasen Calciumdampf enthalten ist. Zur Erklärung nimmt Vf. (im Anschlufs an Verss. Berthelot's) an, dafs CO in der heifsesten Zone des Ofens vollkommen dissociiert ist, so dafs die B. von CaC_2 nach folgender Formel stattfände: $2CaO + 4C = 2CaC_2 + O_2$, wodurch die B. von Sauerstoff in der Zone höchster Temperatur begreiflich wird. Die Entwickelung von Ca-Dämpfen findet an der Grenzfläche zwischen Calciumoxyd und Calciumcarbid statt, unter gleichzeitiger B. von CO oder unbekannter Suboxyde des Kohlenstoffs, nach den Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{r}CaC_2 + 2CaO = 3Ca + 2CO \\ mCaC_2 + nCaO = (m + n)Ca + C_{2m}O_n\end{array}\right\}.$$

Die erste dieser beiden Gleichungen ist durch Moissan verifiziert. — Auf diese Weise erklärt sich auch, warum bei der Fabrikation von CaC_2 ein Überschufs von Kalk nötig ist, und die Nichtübereinstimmung der Ausbeute mit der Formel von Bullier. (Z. f. Elektrochemie **8**. 397. 19/6. [19/5.].) Böttger.

E. Manzella. *Einflufs der chemischen und granulometrischen Zusammensetzung des Sandes auf die Widerstandsfähigkeit beim Zerquetschen der gewöhnlichen Mörtel.* Aus seinen Verss. folgert Vf.: 1. Im Fall von gewöhnlichem Mörtel 1 : 3 mit Sand von gleichförmiger Gröfse wird man zweckmäfsig den feinen u. mittleren Sand dem groben Sand vorziehen, wofern es sich um Kiesel- oder vorwiegend kieselhaltigen Sand handelt; bei dolomitischem Sand erreicht man bessere Resultate mit mittlerem Sand. — 2. In jedem Fall ergeben die mit Sand und Körnern verschiedener Gröfse (natürlicher Sand) bereiteten Mörtel unter sonst gleichen Bedingungen einen gröfseren Widerstand als die mit Sand mit Körnern gleichförmiger Gröfse (durchsiebter Sand). — 3. Der dolomitische Sand, bei gewöhnlichem Mörtel verwandt, zeigt einen Widerstand, der etwa doppelt so grofs ist als der von anderen Mörteln mit quarzhaltigem und kieselkalkhaltigem Sand, wenn man von denen mit feinem Sand absieht. Diese den gewöhnlichen Mörteln durch dolomitischen Sand verliehene gröfsere Widerstandsfähigkeit ist nicht etwa auf chemische Einww. zurückzuführen, sondern nach der unter Vorbehalt geäufserten Ansicht des Vf.'s durch die Porosität u. Kapazität des dolomitischen Sandes für W. zu erklären. (Gaz. chim. ital. **32**. I. 474—84. 12/6. [27/2.] Palermo. Chem. Inst. der R. Scuola d'Applicazione.) Roth.

H. Junkers, *Neuer Abfülltrichter „Reform“.* Der Trichter, speziell konstruiert für die mit Glasballons arbeitende chemische Industrie, besteht aus einem mit einem

Tubus, sowie einer Einlauföffnung versehenen cylindrischen Gefäfs, welches sich nach unten konisch verjüngt und in ein ca. 30 ccm langes, 25 mm weites, schräg abgeschliffenes Rohr endet. Zum Trichter (Fig. 10) gehört eine mit Steg versehene, verstellbare Stahlklemme. Der Gefäfshahn kommt in die Öffnung u. kann durch eine Gummischeibe abgedichtet werden, der Tubus wird durch einen Gummischlauch mit dem Stutzen des Säuregefäfses verbunden. Der Trichter ist von MAX KAEHLER & MARTINI, Berlin W., zu beziehen. (Chem.-Ztg. 26. 582. 25/6.) WOY.

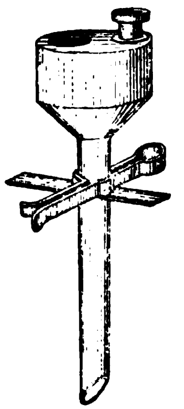


Fig. 10.

Heinrich Paweck, *Über die technische Verzinkung von Eisen.* Von den Metallen, welche als Rostschutz zum Überziehen von Eisen in Betracht kommen könnten, ist nur das Zink ein wirkliches Rostschutzmittel. Denn da Zink allein elektropositiver als Eisen ist, so bildet sich bei Verletzung des Zinkbelags ein elektrischer Strom vom Zink zum Eisen, durch welchen an der blofsgelegten Stelle Zink niedergeschlagen wird, während umgekehrt Ni, Pb, Sn oder Cu an den verletzten Stellen geradezu Rost erzeugen. Von den Verzinkungsmethoden ist die Feuerverzinkung in jeder Beziehung unsicher und unrationell. Die bisher übliche elektrochemische Verzinkung hatte darunter zu leiden, dafs nur geringe Stromdichten Anwendung finden konnten, und durch Nebenrkk. die Bäder verändert u. Zink auch schwammig abgeschieden wurde. Vf. hat ein neues Verf. ausgearbeitet, bei welchem bei hohen Stromdichten sich das Zink in kurzer Zeit im kalten unbewegten Bade schwammfrei, metallisch glänzend, polierfähig, in dicken Schichten kohärent, weich absetzt. (Österr. Chemiker-Ztg. 5. 265—67. 15/6. Techn. Hochschule. Wien.) WOY.

A. Kickton, *Über Eierkognak.* Unverfälschter Eierkognak hat 3,5—4,0% N-Substanz, 6,0—7,5% Fett, 0,5—0,8% Asche, 0,25—0,30% P_2O_5. Mehrfach wurden verfälschte Eierkognaks beobachtet. Sie hatten 3,3—3,6% N-Substanz, 0,2—0,8% Fett, 0,7—0,8% Asche, 0,23—0,28% P_2O_5. Als Surrogat für Eigelb ist also eine N-reiche, aber fettarme Substanz genommen, anscheinend kondensierte Magermilch. Eine künstliche Gelbfärbung erkennt man daran, dafs der gelbe Farbstoff des Eigelbs beim Schütteln mit Ä. ganz in den Ä. übergeht, so dafs die wss. Schicht entfärbt wird, während bei künstlicher Färbung auch die untere Schicht noch stark gelb gefärbt bleibt. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 5. 554—55. 15/6.) WOY.

X. Rocques, *Zusammensetzung eines durch Mycoderma vini veränderten Weines.* Von ein und demselben Wein hatte ein Teil durch Mycoderma vini gelitten, der andere war unberührt geblieben. Die vergleichende Analyse zeigte je für den gesunden und kranken Wein: A. Volumprozente 9,3 und 5,7, Extrakt bei 100° 1,845 : 1,657, Zucker 0,17 : 0,223, Kaliumsulfat 0,110 : 0,107, Weinstein 0,239 : 0,222, Gesamtsäure als H_2SO_4 berechnet 0,518 : 0,480, flüchtige S. ebenso berechnet 0,193 : 0,200, nicht flüchtige S. 0,325 : 0,280 g. Somit hat hauptsächlich der A. abgenommen. Der Aldehydgehalt war von 0,0108 auf 0,0295 g gestiegen. Von den Extraktstoffen hatte hauptsächlich der Farbstoff gelitten, welcher lackartig von den Pilzzellen zurückgehalten wird. Die Färbung war um etwa $^1/_{10}$ ihrer Stärke zurückgegangen. Die Weinsäure wird dagegen kaum angegriffen. Die Analyse zeigte wiederum, dafs, sobald ein Wein durch irgend eine Krankheit gelitten hat, man aus den analytischen

Daten nicht die üblichen Schlüsse ziehen dürfe. (Ann. Chim. anal. appl. 7. 220 bis 221. 15/6.) Woy.

Alfred H. Allen, *Ein Beitrag zur Chemie des Ciders.* Cider ist das Prod. der alkoh. Gärung des Äpfelmostes. Unter sich sind die Cidersorten nicht weniger verschieden wie die Traubenweine. Als Ausgangsmaterial sind die sogen. Tafeläpfel nicht besonders gut geeignet, vielmehr werden in den Hauptproduktionsgegenden bestimmte Äpfelsorten als Cideräpfel kultiviert. Vf. analysierte folgende Sorten:

Sorten	Wasser	Freie S. als Äpfelsäure	Dextrose	Rohrzucker	Asche
Tafeläpfel, Blenheimer Orange	81,62 %	0,88 %	9,28 %	6,28 %	0,44 %
Küchenäpfel, Derby	84,74 „	0,56 „	8,75 „	2,29 „	0,33 „
Ciderapfel, Sweet Alfred . .	80,29 „	0,097 „	9,43 „	2,95 „	0,54 „
„ Tom Put	81,14 „	0,36 „	7,21 „	2,84 „	0,44 „

Das Vorkommen von Rohrzucker wird vielfach übersehen. Bei der Überreife spaltet sich ein Teil des Rohrzuckers zu reduzierendem Zucker, ein Teil verschwindet jedoch unter verwickelterer Zers. Ciderāpfeltrester hatten 63—75 % W., 2,24 bis 4,69 % Dextrose, 1,88—2,26 % Rohrzucker, 1,01—1,71 % Asche. Verschiedene Äpfelmoste aus Frankreich hatten D. 1,0575—1,110, Mittel 1,076, Extrakt 14,94—28,17, Mittel 19,74 g in 100 ccm, S. als H_2SO_4 berechnet 0,07—0,74, Mittel 0,21 g, Rohrzucker 0,56—7,17, Mittel 2,50 g, Dextrose 10,84—18,18, Mittel 13,58 g, Pektin- und Eiweifskörper bis 2,3 g, Mittel 1,2 g. Tannin 0,026—0,81, Mittel 0,29 g. Englische Äpfelmoste hatten 12,74—16,11 g Extrakt, 0,22—0,35 g Asche, 0,12—0,50 g Säure als Äpfelsäure, 0,11—0,22 g Tannin.

Vf. veröffentlicht die Originalanalysen von 23 englischen Äpfelweinen. In ihnen geht die D. von 1,002—1,032, A. 2,49—7,69 g, Extrakt 2,07—8,23 g, nicht flüchtige S. als Äpfelsäure 0,15—0,43 g, flüchtige S. als Essigsäure 0,07—0,37 g, Asche 0,22—0,36 g in 100 ccm Wein. Zum Vergleich werden Zahlen ausgeführt, welche Grignon für französische Äpfelweine mitgeteilt hat.

Borsäure liefs sich in allen Äpfelweinen nachweisen, sie ist ein natürlicher Bestandteil des Apfels und im Wein zu 0,011—0,017 g im Liter vorhanden. In der Äpfelsorte „Fox Whelp" wurden 0,0076 % Borsäure bestimmt. Ebenso konnte Borsäure nachgewiesen werden in Birnen, Quitten, Granatäpfeln u. Weintrauben. (The Analyst **27**. 183—92. Juni 1902. [11/12. 1901.*].) Woy.

A. J. J. Vandevelde, *Über die unter dem Einflufs gewisser Gase entstehenden Bilder.* Vf. hat die Verss. von Vignon und Colson (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 902; C. **1902**. I. 1259) fortgesetzt und die Einw. von H_2S, NH_3, HCl und Jod auf Bleiacetat, Lackmus und Stärkekleister studiert. Die drei empfindlichen Substanzen wurden in gel. Form auf glattes, weifses Papier aufgetragen und die befeuchtete Seite desselben nach dem Trocknen an freier Luft der Einw. des betreffenden Gases oder Dampfes ausgesetzt. Die wirksame Substanz, z. B. ein Gemisch aus 2 Teilen Bariumsulfid und 1 Teil $KHSO_4$, pulverisiertes Ammoniumcarbonat, verd. Salzsäure, Jodjodkaliumlsg., befand sich in zwei, in Form einer V aufgestellten Schiffchen. In allen Fällen enstanden innerhalb gewisser Entfernungen Negative dieser V auf mattgefärbtem Grunde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1453—54. [16/6.*].) Düsterbehn.

Albert Londe, *Magnesiumblitzlicht.* Im Gegensatz zu der verbreiteten Meinung, dafs die Dauer des Magnesiumblitzlichts $^1/_{150}$—$^1/_{100}$ Sek. betrage, hat der Vf. mittels einer chronophotographischen Methode, deren Beschreibung im Original gegeben wird,

gefunden, dafs dieselbe bedeutend gröfser ist; sie schwankt zwischen $^1/_4$ u. $^1/_{25}$ Sek., beträgt aber meist zwischen $^1/_8$ u. $^1/_{15}$ Sek. Dabei ist die Art der Entzündung von Einflufs, indem die Verbrennungsgeschwindigkeit bei elektrischer Entzündung (durch einen Platindraht) am gröfsten, etwas geringer bei Anwendung von Knallquecksilber, am kleinsten bei Gebrauch eines Zündhölzchens ist; aufserdem kommt die Art der Anhäufung und die Gewichtsmenge in Betracht. Wird die Intensität des Lichtes als Funktion der Zeit dargestellt, so erhält man eine Kurve, welche rasch (in 0,02 bis 0,03 Sek.) zu einem Maximum ansteigt, das einige Zeit (0,05—0,06 Sek.) erhalten bleibt, worauf die Intensität allmählich bis zur Verlöschung sinkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1301—3. 2/6.) Böttger.

F. Russig, *Zur Selbstentzündung einer Flasche komprimierten Sauerstoffs beim Öffnen des Ventils.* Vf. weist unter Bezugnahme auf einen von Bujard mitgeteilten Fall von Selbstentzündung einer Flasche komprimierten Sauerstoffs beim Öffnen des Ventils darauf hin, dafs drei ganz ähnlich verlaufene Unfälle von Mayer (Österr. Z. Berg-Hütt. **47**. 427) beschrieben worden sind. Als Ursache der Entzündung wurde die Eigenschaft des zum Einfetten der Baumwolldichtungsschnur verwendeten Fettes erkannt, sich in reinem Sauerstoff, der auch nur auf 25 Atm. komprimiert ist, zu entzünden. Mayer empfiehlt, nur ungefetteten Asbest als Dichtungsmaterial für Sauerstoffflaschen zu verwenden. (Z. f. angew. Ch. **15** 434. 6/5.) Woy.

Claussen, *Explosion an einem Sauerstoffkompressor.* Im Anschlufs an die Mitteilung von Russig (siehe vorstehendes Ref.) berichtet Vf. über eine Explosion an einem Sauerstoffkompressor. Dieselbe scheint durch Entzündung des zum Schmieren benutzten Glycerins entstanden zu sein. Schon vorher war in der Fabrik die Beobachtung gemacht, dafs die kleinen Manometer an den Reduzierventilen der Flaschen bei hohem Sauerstoffdruck Feuer fingen u. zerstört wurden. Eine genaue Unters. ergab, dafs die Brände nur bei solchen Manometern auftraten, deren innere Teile eingefettet waren. Seitdem die Manometer vor ihrer Benutzung in Benzin gelegt werden, haben solche Entzündungen nicht mehr stattgefunden. (Z. f. angew. Ch. **15**. 559—61. 10/6. Hagen i. W.) Woy.

Bibliographie.

Beech, F., The Dyeing of Woollen Fabrics. London 1902. 8. 228 pg. with 33 illustrations. cloth. Mark 8.

Berthelot. — Cinquantenaire scientifique de M. Berthelot (1851—1901). Compterendu de la cérémonie du 24 novembre 1901; discours, adresses, télégrammes. Paris 1902. 4. 188 pg. av. 24 planches. Mark 17.

Bolton, H. C., Chemical Societies of the 19. Century. Washington (Smiths. misc. Coll.) 1902. roy. 8. 15 pg. Mark 1,60.

Boutan, L., La Photographie sous-marine et les progrès de la Photographie. Paris 1902. 8. av. 10 planches et 52 figures. Mark 8,50.

Centralblatt, Chemisches. Generalregister zu Folge V, Jahrgang 1897—1901. Bearbeitet von **R. Arendt.** Berlin 1902. gr. 8. 1297 SS. (zweispaltig). Mark 45.

Emmerich, R., und **Trillich, H.**, Anleitung zu hygienischen Untersuchungen, nach den im hygienischen Institut der Universität München üblichen Methoden zusammengestellt. 3., vermehrte Auflage. München 1902. gr. 8. V u. 424 SS. mit 123 Abbildungen. Leinenband. Mark 10.

Hallerbach, W., Formeln, Molekulargewichte und prozentische Zusammensetzung chemischer Körper. Bonn 1902. 8. 108 SS. in Tabellen. Mark 2.

Hannan, W. J., The Textile Fibres of Commerce. A Handbook of the Occurrence, Distribution, Preparation and Industrial Uses of the Fibres used in Textile and allied Manufactures. London 1902. 8. with numerous illustrations. cloth. Mark 9,80.

Jacobsen, E., Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen u. industriellen Chemie, mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Jahrgang 40: 1901. Halbjahr II. 1. Hälfte. Berlin 1902. gr. 8. SS. 365—511 mit Abbildungen. Mark 3,80.

Ignatjew, W., und **Ssaposchnikow, A.**, Kursus der unorganischen Chemie. (Russisch.) St. Petersburg 1902. 8 mit 38 Abbildungen. Mark 6.

Kayser, H., Handbuch der Spektroskopie. (5 Bände.) Band II. Leipzig 1902. gr. 8. XI u. 694 SS. mit 4 Tafeln u. 57 Abbildungen. Mark 40.
Band I. 1900. 808 SS. mit 251 Abbildungen. Mark 40.

Leduc, Chaux et Ciments. Paris 1902. 12. 350 pg. av. figures. cart. Mark 4,50.

Lehner, S., Ink Manufacture. Translated from the German by A. Morris and H. Robson. London 1902. 8. 162 pg. with 3 illustrations. cloth. Mark 5,40.

Lommel, E. v., Lehrbuch der Experimentalphysik. 9. Auflage, herausgegeben von **W. König**. Leipzig 1902. 8. X u. 592 SS. mit 1 Porträt, 1 Spektraltafel u. 429 Holzschn. Geb. Mark 7,20.

Manget, G., Tableaux synoptiques pour l'analyse et l'examen des Conserves alimentaires. Paris 1902. 12. 88 pg. av. 13 figures. cart. Mark 1,50.

— Tableaux synoptiques pour l'examen des Tissus et l'analyse des Fibres textiles. Paris 1902. 12. 78 pg. av. 10 figures. cart. Mark 1,50.

Mayer, A., Lehrbuch der Agrikulturchemie. 5., verbesserte Auflage. Heidelberg 1902. gr. 8 mit 1 Tafel u. zum Teil farbigen Abbildungen. — Liefg. 21 u. 22: SS. VI u. 65—232 (von Band III: Gärungschemie) mit 17 Abbildungen.
Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände in 4 Teilen, 1901—1902. 458, 180, 259 und 238 SS. mit 1 Tafel und 64 zum Teil farbigen Abbildungen. Leinenband. Mark 30.

Michaelis, L., Einführung in die Farbstoffchemie für Histologen. Berlin 1902. gr. 8. Mark 5.

Oechsner de Coninck, Premières notions de Chimie des Métalloïdes. Paris 1902. 12. Mark 1,50.

Poggendorff, J. C., Biographisch-litterarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften, enthaltend Nachweisungen über Lebensverhältnisse und Leistungen von Mathematikern, Astronomen, Physikern, Chemikern, Mineralogen, Geologen, Geographen etc. aller Völker und Zeiten. Band IV (von 1883 bis zur Gegenwart), herausgegeben von **A. v. Oettingen**. (In ca. 15 Lieferungen.) Leipzig 1902. gr. 8. — Liefg. 1: SS. 1—80. Jede Liefg. Mark 3.
Band I—III (bis 1883). 1863—1898. Mark 85.

Poulenc, C., Les Nouveautés chimiques pour 1902. Paris 1902. 8. 350 pg. av. 200 figures. Mark 3,50.

Revoy, P., Notions de Chimie générale. Paris 1902. 8. av. figures. Mark 2,50.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von **F. B. Ahrens**. Band VII. Heft 6: **Nietzki, R.**, Entwickelungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe. Stuttgart 1902. gr. 8. 30 SS. Mark 1,20.

Schall, M., Die wichtigeren Mineralrohstoffe, ihre Gewinnung und Verwertung. Berlin 1902. 8. X u. 149 SS. Geb. Mark 2.

Schmiedeberg, O., Grundriß der Pharmakologie in bezug auf Arzneimittellehre und Toxikologie. Zugleich als 4. Auflage des Grundrisses der Arzneimittellehre. Leipzig 1902. gr. 8. XII u. 496 SS. Mark 10.

Schroeder, G. u. J. V., Wandtafeln für den Unterricht in der allgemeinen Chemie und chemischen Technologie. Fortgesetzt von A. HARPF u. H. KRAUSE. Kassel 1902. Kolorierte Tafeln in-gr. fol. mit Erläuterungen in-gr. 8. — Lieferung 7: Tafel 31—35 mit Erläuterungen. (29 SS.) Jede Liefg. Mark 10; auf Leinwand mit Stäben Mark 16.

Selanet, A., Cours complet de Chimie agricole. Mende 1902. 12. 592 pg.

Thorpe, T. E., Essays in historical Chemistry. 2. edition. London 1902. 8. cloth. Mark 12.

Windisch, W., Das chemische Laboratorium des Brauers. Anleitung zur chemisch-technischen Betriebskontrolle für Studierende u. Praktiker. 5., erweiterte Auflage. Berlin 1902. gr. 8 mit 80 Abbildungen. Leinenband. Mark 15.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12k. Nr. 133457 vom 26/7. 1902. [10/7. 1902].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin.* Die elektrolytische Reduktion der *Salpetersäure* zu Hydroxylamin gelingt, wenn dieselbe in Ggw. von Schwefelsäure und bei niederer Temperatur (nicht über 20°) vorgenommen, und die Salpetersäure allmählich nach Mafsgabe ihres Verbrauches hinzugefügt wird.

Kl. 12l. Nr. 132474 vom 18/6. 1901. [9/7. 1902].

C. T. Speyerer & Co., Berlin, *Verfahren zur Abscheidung des Sylvins aus dem natürlich vorkommenden Gemenge von Sylvin, Steinsalz und Kieserit (dem sogenannten Hartsalze) und aus einem Gemenge von Sylvin und Steinsalz (dem sogenannten Sylvinit).* Das sehr fein gemahlene *Hartsalz*, bezw. der sehr fein gemahlene *Sylvinit* wird in Salzlsgg. aufgerührt oder aufgewirbelt, worauf man die suspendierten Mineralteilchen sich in verschiedenen Gefäfsen oder Abteilungen, durch welche die Fl. hindurchfliefst, nach dem verschiedenen D. sich abscheiden läfst. Aus Hartsalz mit 22°/₀ Chlorkalium gewinnt man durch einmaliges Aufrühren den leichteren Anteil mit einem Chlorkaliumgehalt von 40°/₀, während der schwerere Anteil etwa 13°/₀ Chlorkalium enthält.

Kl. 12l. Nr. 133186 vom 6/8. 1901. [9/7. 1902].

André Brochet u. Georges Ranson, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Ätzalkalien auf elektrolytischem Wege.* Die Elektrolyse der Alkalisulfide wird in der Weise ausgeführt, dafs als Kathodenfl. eine wss. Alkalichloridlsg. und als Anodenfl. eine wenigstens 130 g *Alkalisulfid* im Liter enthaltende Alkalichloridlsg. zur Verwendung gelangt. Hierbei findet weder eine Oxydation des Schwefels zu Thiosulfat oder Sulfat, noch eine Abscheidung desselben an der Anode statt; erst wenn im Verlauf der Elektrolyse die Konzentration der Natriumsulfidlsg. unter 130—150 g Natriumsulfhydrat im Liter sinkt, schlägt sich Schwefel an der Anode nieder, und es beginnt die B. von Thiosulfat, was man bei allmählich abnehmender Stromintensität am Steigen des Voltmeters erkennt. Die Stromarbeit wird alsdann unterbrochen, und die oben genannten erforderlichen Bedingungen der Elektrolyse werden zunächst wieder hergestellt.

Kl. 12o. Nr. 133000 vom 23/11. 1901. [9/7. 1902].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von o-Chlortoluol.* Wenn man in geschmolzenes mit einigen Prozenten Antimonchlorid, Jod, Eisenchlorid, Eisen oder ähnlich wirkenden Überträgern unter gutem

Rühren einen trockenen Chlorstrom einleitet, so entsteht *o-Chlor-p-toluolsulfochlorid.* Die Rk. wird vorzugsweise bei 70—120° ausgeführt; über 120° beginnt die Abspaltung der Sulfochloridgruppe und die B. höher chlorierter Toluolderivate. Während das aus der freien Sulfosäure dargestellte o-Chlor-p-toluolsulfochlorid als Öl beschrieben wurde (vgl. LIMPRICHT und PAYSAN, LIEBIG's Ann. **221**. 210), wird die Verb. nach vorliegendem Verf. krystallisierbar (aus Ä.), F. 38°, erhalten; beide Präparate geben aber mit Ammoniak das gleiche o-Chlor-p-toluolsulfamid, F. 135°.

Das o-Chlor-p-toluolsulfochlorid geht beim Erwärmen mit wss. Alkalien in die Salze der o-Chlor-p-toluolsulfosäure über, aus welcher man nach den bekannten Methoden der Hydrolyse die Sulfogruppe abspalten kann. Es hat sich indessen gezeigt, dafs auch das o-Chlor-p-toluolsulfochlorid selbst dieser Behandlung unterworfen werden kann.

Am besten gelingt die Hydrolyse durch Kochen mit 80%ig. Schwefelsäure. Das hierbei mit W. überdestillierende *o-Chlortoluol* kann nach dem Trocknen direkt weiter verwendet werden, es zeigt bei der Dest. den richtigen Kp. 159—160°.

Kl. 12o. Nr. 133542 vom 28/4. 1901. [8/7. 1902].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Dimethyl- und Diäthylsulfat.* Bei der Einw. von Methyl- oder Äthylalkohol auf Schwefelsäureanhydrid unter vollständigem Ausschlufs von hydratischer Schwefelsäure bei einer unter 0° liegenden Temperatur erhält man seine wasser- und schwefelsäurefreie *Methyl-*, bezw. *Äthylätherschwefelsäure*, die bei der Dest. im Vakuum in glatter Weise in *Dimethylsulfat*, bezw. *Diäthylsulfat* und Schwefelsäure zerfällt.

Kl. 12p. Nr. 133300 vom 26/7. 1901. [8/7. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 128117 vom 5/2. 1902; C. **1902**. I. 548.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Alkylthioxanthinen.* Das Patent 128117 betrifft ein Verf. zur Darst. von Thioxanthin [(2,6)-Dioxy-8-thiopurin] aus Harnsäure und Schwefelkohlenstoff. Es wurde nun gefunden, dafs auch die am Alloxankern alkylierten Harnsäuren, also die 1-Alkylharnsäuren, die 3-Alkylharnsäuren u. die 1,3-Dialkylharnsäuren nach dem Verf. des oben genannten Patentes in die entsprechenden Alkylthioxanthine übergeführt werden können.

(3)-Methyl-(8)-thioxanthin, aus (3)-Methylharnsäure und Schwefelkohlenstoff, krystallisiert aus h. W. in hellgelben, glänzenden Blättchen, die bei ca. 340° unter teilweisem Schmelzen beginnen sich zu zers. Die ammoniakalische Lsg. des (3)-Methylthioxanthins giebt mit Silbernitrat den für Thioxanthine charakteristischen Nd. *(1,3)-Dimethyl-(8)-thioxanthin* aus 1,3-Dimethylharnsäure, bildet feine, lange, schneeweifse Nadeln (aus h. W.) mit 1 Mol. Krystallwasser, die gegen 320° unter Zers. schm.; l. in ca. 250 Teilen kochenden Wasser.

Kl. 12q. Nr. 132607 vom 19/2. 1901. [5/7. 1902].

Hoffmann-La-Roche & Co., Grenznach, Baden, *Verfahren zur Darstellung von Brenzkatechinmonomethyl-, bezw. -monoäthylsulfosäure.* Bei der Darst. von *Guajakol* aus *Brenzkatechin* durch Methylieren bildet sich stets auch der *Brenzkatechindimethyläther*, das *Veratrol*, $C_6H_4(OCH_3)_2$, in beträchtlichen Mengen, welcher bisher wieder durch Einw. von Alkalien oder Erdalkalien (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 362) in Guajakol übergeführt werden mufste, besonders dann, wenn man das Guajakol zur Darst. der wertvollen Guajakolsulfosäure, des sogen. „*Thiokols*" (vgl. Patent 109789; C. **1900**. II. 460 u. **1902**. II. 236) benutzen wollte. Diese läfst sich nun direkt aus dem Veratrol darstellen, wenn man die aus letzterem durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei einer 80° C. nicht übersteigenden Temperatur erhaltene *Veratrolsulfosäure* mit Ätzalkalien unter Druck im Autoklaven auf 180—200° erhitzt, wobei eine Methylgruppe abgespalten und glatt die Guajakolsulfosäure des Patentes 109789 erhalten wird. In analoger Weise wird aus dem *Brenz-*

katechindiäthyläther glatt die *Brenzkatechinmonoäthylsulfosäure* gewonnen; dieselbe ist sll. in W. und auch l. in verd. A., kann aber nur in äußerst zerfließlichen Krystallen oder als dicker Sirup erhalten werden. Durch Aussalzen mit Kochsalz erhält man aus der wss. Lsg. das Natriumsalz $C_6H_4(OH)\cdot(O\cdot C_2H_5)\cdot(SO_3Na)$, in schuppigen, seidenglänzenden, farblosen Krystallen, Löslichkeit in W. 15 : 80 bei 15°; in starkem A. wl., leichter in verd. A.; unl. in Äther.

Die wss. Lsg. giebt mit Eisenchlorid eine reine blaue Färbung, welche weniger intensiv und nicht violettblau wie bei Thiokol oder o-guajakolsulfosaurem Natrium ist. Die wss. Lsgg. reduzieren Permanganatlsg. sofort schon in der Kälte u. Silberlsg. beim Erwärmen sehr rasch. Wird brenzkatechinmonoäthylsulfosaures Natrium mit 1—5%ig. Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre während einiger Stunden auf 180° erhitzt, so wird dasselbe unter B. von primärem Natriumsulfat zu *Monoäthylbrenzkatechin* abgebaut, bei stärkerem Erhitzen oder bei Verwendung höher prozentiger Schwefelsäure wird neben dem Monoäthyläther des Brenzkatechins in erheblicher Menge unter weiterer Abspaltung Brenzkatechin gebildet.

Kl. 12q. Nr. 132621 vom 13/7. 1901. [8/7. 1902].

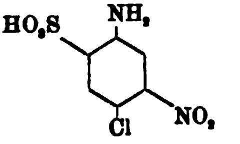
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von ω-Cyanmethylanilin und dessen Derivaten.* Während die direkte Blausäureaddition an das *Anhydroformaldehydanilin* keine genügende Ausbeute an *ω-Cyanmethylanilin* liefert, wird letzteres glatt erhalten, wenn man das Anhydroformaldehydanilin durch Eintragen in eine Bisulfitlsg. zunächst in die Bisulfitverbindung überführt und diese dann mit wss. Cyankaliumlsg. behandelt:

1. $C_6H_5N:CH_2 + HSO_3Na = C_6H_5NHCH_2SO_3Na;$
2. $C_6H_5NHCH_2SO_3Na + KCN = KNaSO_3 + C_6H_5NHCH_2CN.$

In gleicher Weise werden die analogen Verbb. aus den Anhydroformaldehydverbb. anderer aromatischer Amidoverbb. erhalten. Die *Bisulfitverbindungen des Anhydroformaldehydanilins*, des *Anhydroformaldehyd-o-toluidins*, *-p-toluidins*, *-xylidins* sind weiße, glänzende Krystallblätter, die sich unter einander wenig unterscheiden und sehr stabil sind auch in Form der freien Sulfosäure. Das ω-Cyanmethylanilin ist an sich bekannt. Von den übrigen Nitrilen war das *ω-Cyanmethyl-o-toluidin* u. das *ω-Cyanmethylxylidin* bisher in festem Zustande nicht zu erhalten. Das *ω-Cyanmethyl-p-toluidin* bildet schneeweiße, glänzende Krystallblätter, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sll., unl. in Lg. sind. F. 62°. Die Darst. der *ω-Cyanmethylanthranilsäure*, (Pat. 120105; vergl. C. **1901**. I. 978) geschieht aus der Bisulfitverb. der Anhydroformaldehydverb., der *Methylenanthranilsäure*, in analoger Weise. Letztere ist ein weißes Pulver, F. 165°; erstere weißes Krystallpulver, beim Liegen an der Luft gelb werdend; die freie Sulfosäure aus A. in großen, gelben Krystallblättern, F. 195°.

Kl. 22a. Nr. 132968 vom 10/9. 1901. [8/7. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Farblackbereitung geeigneten roten Monoazofarbstoffs aus 4-Chlor-3-nitroanilin-6-sulfosäure und β-Naphtol.* Behandelt man *p-Chlor-m-nitranilin* bei 170—180° mit rauchender Schwefelsäure, oder läßt man darauf Chlorsulfonsäure bei Temperaturen von 130—150° einwirken, so erhält man eine bisher unbekannte *Chlornitroanilinsulfosäure*, der sehr wahrscheinlich die nebenstehende Formel zukommt, u. die ll. in h. W. ist, woraus sie in schwach bräunlich gefärbten, blätterigen Krystallen sich abscheidet. Das Natronsalz aus W. in schön gelben Nadeln; die Diazoverb. ist ein swl., fein krystallinischer Nd. Läßt man diese auf *β-Naphtol* in Ggw. von Acetat oder Soda etc. einwirken, so erhält man einen selbst in Form seines Natronsalzes außerordentlich schwer löslichen roten Farbstoff, welcher die wertvolle Eigenschaft zeigt, daß



seine Kalk-, Baryt-, Thonerde- oder Bleisalze-, bezw. Gemische dieser Salze selbst von kochendem Wasser nicht gelöst werden. Da diese Salze von leuchtend scharlachroter Nüance sind, weder durch SS., noch Alkalien verändert werden und große Lichtbeständigkeit aufweisen, so sind sie für die Farblackfabrikation von hoher Bedeutung.

Kl. 22b. Nr. 132817 vom 20/4. 1901. [8/7. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von rotvioletten und violetten Farbstoffen aus β-Methylanthrachinon.* Ungebeizte Wolle in rotvioletten bis reinvioletten Tönen von ganz hervorragender Echtheit färbende Farbstoffe werden erhalten, wenn man die nach Pat 131 405 (vergl. C. **1902**. I. 1288) aus Halogenoxy-β-methylanthrachinon erhältlichen Farbkörper durch sulfierende Agenzien in wasserlösliche Sulfosäuren überführt.

Kl. 22b. Nr. 133686 vom 6/9. 1901. [9/7. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes der Anthracenreihe.* Nimmt man die Alkalischmelze des *β-Amidoanthrachinons* gemäß Pat. 129845 (vgl. C. **1902**. I. 839) nicht wie dort bei 200—300°, sondern hier bei 330—350° vor, so erhält man unter sonst gleichen Bedingungen einen gelben Farbstoff.

Der neue Farbkörper ist in Alkalien u. verdünnten Mineralsäuren unl., dagegen l. in Alkal. bei Ggw. von Reduktionsmitteln zu einer blauen Lsg., die alle typischen Eigenschaften einer Küpe besitzt und als solche auf Baumwolle blaue Färbungen liefert, welche an der Luft in Gelb übergehen. Die Echtheit dieser gelben Färbungen ist eine vollkommene. Der Farbstoff sublimiert, ohne zu schmelzen, in langen, braungelben Nadeln.

Kl. 30h. Nr. 133468 vom 14/3. 99. [8/7. 1902].

Rudolf Emmerich, München, *Verfahren, bakteriolytische Bakterienprodukte mit Eiweißstoffen zu verbinden.* Zur Herst. *trypsinfester*, aus Bakterienflüssigkeitskulturen gewonnener bakterientötender Stoffe werden die bakterientötenden Stoffe pathogener, bezw. nicht pathogener Bakterien mit einem Eiweißstoff, z. B. Tierblut oder zerkleinerter Milzmasse, unter Zusatz ätzender oder kohlensaurer Alkalien verrieben und mehrere Stunden bei etwa 38° digeriert.

Kl. 34l. Nr. 132632 vom 6/2. 1901. [10/7. 1902].

Franz Mücke, Wien, *Vorrichtung zur selbstthätigen Anregung der Rückkrystallisation von Salzen.* In einen das zu schmelzende und dann zu krystallisierende Salz enthaltenden geschlossenen Behälter ist ein zweiter mit Wärmeschutzmantel umgebener Behälter eingebaut, der dasselbe Salz enthält, und dessen Inneres durch einen schmalen Kanal mit dem Inhalt des größeren äußeren Salzbehälters in Verbindung steht. Wird der Inhalt des äußeren Behälters durch Erwärmen zum Schmelzen gebracht, so verbleibt der Salzinhalt des inneren Behälters infolge des Wärmeschutzmantels in festem Zustande, aber in Verb. mit dem jetzt flüssigen Inhalt des äußeren Behälters. In dem Moment, wo der letztere bis zum Erstarrungspunkt abgekühlt ist, wird durch die Berührung des flüssigen Salzes durch den oben genannten Kanal hindurch mit dem festen Salze des inneren Behälters die Rückkrystallisation selbstthätig angeregt, welche nun unter gleichmäßiger Wärmeabgabe bis zur vollkommenen Erstarrung fortschreitet.

Kl. 89c. Nr. 131894 vom 2/12. 1900. [7/7. 1902].

Heinrich Aschermann, Kassel, *Verfahren zur Abscheidung von Eiweißstoffen aus Säften auf elektrolytischem Wege.* Säfte, insbesondere Zuckersäfte (Preß- oder Diffusionssäfte), werden der Elektrolyse unter Anwendung von *Metallsulfidanoden* (Eisenbisulfid, FeS_2) unterworfen, wodurch das Eiweiß in Substanz abgeschieden und nicht etwa in *Pepton* übergeführt wird.

Schluß der Redaktion: den 7. Juli 1902.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:
Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Chemiker (Dr. phil.),

26 Jahre, an der Universität München promoviert, sucht Stellung in der Technik. Suchender besitzt auch kaufmännische Kenntnisse und Qualifikation zum Betriebsleiter. Gefl. Offerten sub **N. D. 1253** an **Rudolf Mosse, München.**

Patentanwalts-Bureau
A. Kuhnt & R. Deissler
BERLIN N.W. 6.
Gegr. 1878

Im Verlage von **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin** erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. 1893. Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Soeben erschien:

General-Register über die fünf Jahrgänge 1897 bis 1901

des

„Chemischen Centralblatts"

(10 Bände: 1897 I bis 1901 II)

(Autoren- und Sach-Register; Register der Patentnummern),

bearbeitet von

Dr. Rudolf Arendt.

1 Band in Lex. 8°. 1297 Seiten (zweispaltig). Preis **45 Mark.**

Berlin NW., Carlstr. 11. **R. Friedländer & Sohn.**

Die Bandnummern von ca. 130 der wichtigsten Journale, aus denen regelmässig für das Chemische Centralblatt referirt wird, sind für den Zeitraum von 1887—1901 synchronistisch in

= zwei Zeittafeln =

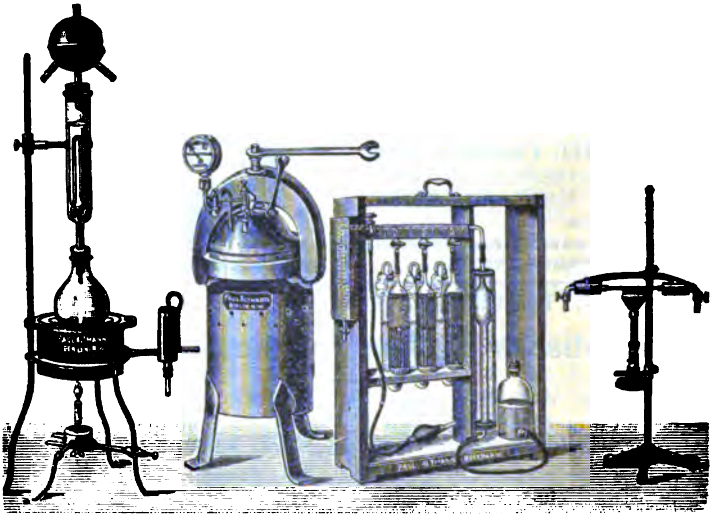
geordnet, von welchen die erste den Zeitraum 1887—1896, die zweite die Jahre 1897—1901 umfasst. Diese Tafeln sind zusammen zum Preise von 1 Mark käuflich, die Tafel über die Jahre 1897—1901 wird einzeln zum Preise von 50 Pfg. abgegeben. Man bittet, die Beträge an die Geschäftsstelle der Deutschen chemischen Gesellschaft — Berlin *W.*, Sigismundstr. 4 — unter genauer Angabe der Adresse einzusenden, worauf die Zusendung portofrei erfolgen wird.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschien:

Seel, Privatdoc. Dr. E., Gewinnung und Darstellung der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel. Ein Lehr- und Nachschlagebuch für Chemiker, Apotheker, Aerzte und Juristen. gr. 8°. 1902. geh. M. 10.—; in Leinwand geb. M. 11.—.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Patent-Bureau Richard Lüders

Patentanwälte Dr. B. Alexander-Katz und A. Ohnimus.

GÖRLITZ. BERLIN NW. 7, MITTELSTR. 24.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Theil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 5.
S. 317—412.

1902. Bd. II.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. Henle in Hattenheim. — Dr. Hönigsberger in Berlin. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. J. H. Vincent, Allgemeiner numerischer Zusammenhang zwischen den Atomgewichten 317. — H. Erdmann, Der neunte Jahresbericht der amerikanischen Kommission für Atomgewichte 317. — B. D. Steele, Eine genaue Bestimmungsmethode der Zusammendrückbarkeit von Dämpfen 317. — P. Eversheim, Bestimmung der Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmitteln etc. 318. — August Hagenbach, Elektrolytische Zellen etc. 318. — W. Nernst u. E. H. Riesenfeld, Über elektrolytische Erscheinungen etc. 318. — E. H. Riesenfeld, Bestimmung der Überführungszahl einiger Salze in Phenol 318; Konzentrationsketten etc. 318. — John Trowbridge, Spektra, die von der Dissociation des Wasserdampfes herrühren etc. 319. — Henri Dufour, Unsichtbare Fluoreszenz 319. — Bouzat, Ersatz der starken Basen etc. 319. — Ph. A. Guye u. L. Friderich, Numerische Studien über die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten 320. — Harry C. Jones u. Frederick H. Getman, Die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers etc. 320. — F. G. Donnan und H. Bassett jun., Die Farbenveränderungen der Chloride des Kobalts etc. 320. — A. Findlay, Löslichkeit von Mannit, Pikrinsäure etc. 321. — P. N. Evans, Doppelsalze in Lösung 321.

Anorganische Chemie. James Locke, Das periodische System etc. anorganischer Verbb. 321. — R. W. Emerson Mac Ivor, Beziehungen zwischen Jod, Schwefel etc. 322. — Carl Forch, Das Brechungsvermögen von Lösungen etc. 323. — J. W. Mellor und E. J. Russell, Die Darstellung von reinem Chlor etc. 323. — J. W. Mellor, Vereinigung von Wasserstoff und Chlor 324. — Camille Matignon, Chlorierende Eigenschaften des Salzsäure-Sauerstoffgemisches 324. — Erich Müller, Elektromotorisches Verhalten der unterchlorigen Säure etc. 325. — W. v. Tiesenholt, Zusammensetzung des Chlorkalks 326. — Julius Tafel, Die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure etc. 328. — F. Bodroux, Darstellung von gasförmigem Phosphorwasserstoff 330. — H. Giran, Acidität der Pyrophosphorsäure 330. — W. Clarence Ebaugh, Das Atomgewicht des Arsens 331. — Eduard Jordis, Über komplexe Verbb. des Antimons etc. 331. — James Dewar, Ausdehnungskoeffizienten des Eises, krystallwasserhaltiger Salze etc. bei niedrigen Temperaturen 332. — H. S. Shelton, Der molekulare Zustand von Borax in Lösung 333. — H. Moissan und S. Smiles, Neue Eigenschaften des amorphen Siliciums 334; Neue Unterss. über das flüssige

Siliciumhydrid Si_2H_6 334. — Wilhelm Staedel, Über krystallisiertes Hydroperoxyd 334. — Hans Lehmann, Photographie der ultraroten Spektren der Erdalkalimetalle 334. — H. Moissan u. W. Dilthey, Unterss. über das Calciumsilicid $CaSi_2$ 334. — L. Pissarjewsky, Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd etc. 335. — Henry P. Stevens, Über Metathoriumoxychlorid. Herrn Wyrouboff zur Antwort 336. — L. M. Dennis u. Benton Dales, Chemie der seltenen Erden der Yttriumgruppe 336. — W. Fischer u. W. Herz, Über das Chromhydroxyd 336. — E. Taubert, Über rotes Quecksilberjodid 337. — Henri Moissan, Darstellung von Tantal etc. 337. — W. N. Hartley, Zusammensetzung brüchigen Platins 337. — E. Leidié, Über die Iridiumdoppelnitrite 338. — M. Vèzes u. L. Wintrebert, Über die komplexen Salze des Osmiums: Kaliumosmyloxalat 338.

Organische Chemie. Karl Schaum und Friedrich Schoenbeck, Unterkühlung und Krystallisation von Schmelzflüssen polymorpher Stoffe 339. — Marcel Guerbet, Einwirkung von Methylalkohol etc. 339. — P. Fritzsche, Zur Alkoholsynthese 339. — Marcel Guerbet, Einwirkung von Äthylalkohol etc. 339; Einwirkung des normalen Propyl- und Butylalkohols etc. 340. — Berthold König, Einwirkung von Hydrazinhydrat etc. 340. — Carl Goldschmidt, Reaktionen mit Formaldehyd 340. — C. Neuberg u. F. Blumenthal, Bildung von Isovaleraldehyd etc. aus Gelatine 340. — Marcel Guerbet, Laktate von Quecksilber 341. — E. Lambling, Einwirkung des Phenylisocyanats etc. 342. — Henry C. Myers, Die Substitution von Chlor etc. 342. — Sylvestro Zinno, Synthese der Weinsäure etc. 343. — G. Chavanne, Acylderivate der Isobrenzschleimsäure: Isopyromucylacetat, -benzoat, -pyromucat 343. — E. von Meyer, Zur Kenntnis des Acetessigesters etc. 344. 345. — Fr. March, Einwirkung der Monohalogenester und -ketone etc. 345. — A. Vila u. E. Vallée, Mechanismus der Synthese des Leucins 347. — C. Chabrié u. R. Jacob, Unters. über die Einwirkung des Selenylchlorids etc. 347. — C. Tanret, Über zwei neue Zucker aus der Manna etc. 347. — L. Maquenne u. E. Roux, Einwirkung von Schwefelkohlenstoff etc. 348. — Marcel Delépine, Schwefel- und Stickstoffverbb. des Schwefelkohlenstoffs 349. — R. D. Hall, Bleithiocyanat 349. — J. E. Marsh, Die stereochemische Benzolformel 350. — August Klages u. W. Storp, Einfluß von Alkylgruppen etc. 350. — W. H. Mills und T. H. Easterfield, Derivate des Dibenzoylmesitylens 352. — Joh. Pinnow, Reduktion aromatischer Nitrokörper etc. 353. — R. Meldola u. J. V. Eyre, Eliminierung einer Nitrogruppe etc. 354. — K. J. P. Orton, Die Einwirkung von Chlor und Brom etc. 354. — J. Elliot Gilpin, Einwirkung von Phosphorpentachlorid etc. 355. — F. D. Chattaway, Umlagerung von Diacetanilid etc. 355; Die Umlagerung von Diazoamino- in Aminoazoverbb. etc. 356. — Carl Bülow und Fritz Schlotterbeck, Zur Kenntnis der Azoverbb. des Acetylacetons 357. — P. Freundler, Über das Dibenzoylhydrazobenzol 357. — E. W. Lewis, Tribromphenolbromid 358. — W. N. Hartley, J. J. Dobbie u. A. Lauder, Die Absorptionsspektra des Phloroglucins etc. 358. — J. B. Cohen und S. H. C. Briggs, Formylphenylessigsäurementhylester 358. — A. Piutti und E. Comanducci, Über die Säuren der Bignonia catalpa 359. — Heinrich Seidel u. J. C. Bittner, Über Derivate der Nitrophtalsäuren 359. — F. D. Chattaway, Ein neuer Typus substituierter Stickstoffchloride 359. — F. D. Chattaway u. J. M. Wadmore, Stickstoffchloride und -bromide, welche sich von o-substituierten Aniliden ableiten 360. — F. D. Chattaway, Substituierte Stickstoffchloride, welche die Azogruppe enthalten 360. — Hans Mehner, Einwirkung von Formaldehyd etc. 360. — M. Tiffeneau, Wanderung der Phenylgruppe des Phenyläthylens etc. 361. — F. Kunckell und F. Vossen, Einwirkung von Phenylhydrazin etc. auf p-Methyl-α-β-dichlorstyrol 362; Einwirkung von Ammoniak etc. 362. — L. Tétry, Kondensation mit Zink etc. 362. — W. A. Tilden u. H. Burrows, Über einige neue Derivate des Pinens etc. 363. — O. Wallach, Zur Geschichte des Fenchens. Eine Antwort an Herrn Kondakow 364. — J. Minguin u. E. Grégoire de Bollemont, Änderung des Drehungsvermögens der Ester des beständigen l-Borneols 365. — E. Tardy, Über einige Fenchonreaktionen 365. — William A. Noyes und Austin M. Patterson, Camphersäure 365. — E. Knoevenagel u. J. Arndts, Zur Kenntnis des Benzoins 366. — R. Engelhardt, Säurederivate des 2,3-Methoxynaphtols 368. — K. Dammann und L. Gattermann, Zur Kenntnis des Anthrachinons 368. — E. Aweng, Über ein lösliches Oxyanthrachinonglucosid aus Barbadosaloë 368. — P. Bertolo, Reduktion des Artemisins etc. 369. — E. Léger, Konstitution der Aloine etc. 369. — J. Boes, Reaktionen des Hydrocumarons 370. — A. Reychler, Über einige Antipyrinsalze 370. — T. Tickle und J. N. Collie, Über einige Hydroxypyronderivate 371. — Joachim Biehringer und Wassil Topaloff, Über Thiopyronin 371. — Hans Meyer, Über α-Cyanpyridin 372. — E. Knoevenagel u. R. Brunswig, Synthesen in der Pyridinreihe 373. — A. Eibner u. H. Merkel, Über ein Isomeres des Chinophtalons 374. — A. Ladenburg, Umwandlung von Tropidin in Tropin 375. — Arpád v. Pecsics, Über das Allocinchonin 375. — Zd. H. Skraup u. R. Zwerger, Zur Konstitution des Allocinchonins 376. — Richard Möhlau, K. Klimmer u. Edm. Kahl, Farbstoffe der Capriblaugruppe 377. — Ladislaus v. Rhorer, Bestimmung des Säurebindungsvermögens der Eiweißstoffe 378.

Physiologische Chemie. U. Suzuki, Rohrzucker in den Samen von Gingko biloba

und Camellia theifera 379. — O. Hesse, Zur Kenntnis der Flechten etc. 379. — C. Kimoto, Flüchtiges Öl des Holzes von Cryptomeria Japonica 382. — H. Uno, Gehalt an löslichem Albumin etc. 382. — Jaroslav Kastner, Zuckerkomponenten des Crocins und Pikrocrocins 383. — M. Tsukamoto, Kaki-Shibu 383. — S. Sawa, Der Saft des Pseudostammes von Musa Basjoo, Sieb., im Winter 383. — Josef Seissl und Emanuel Gross, Kali- und Phosphorsäuregehalt der Blattaschen etc. 383. — A. Barillé, Chemische Analyse des Piper Famechoni Heckel oder Kissi-Pfeffers 384. — G. André, Erscheinungen der Wanderung bei den Holzgewächsen 384. — U. Suzuki, Bildung von Asparagin etc. 385. — W. Palladin, Einfluſs der Konzentration der Lösungen etc. 385. — T. Furuta, Giftwirkung von Chinon 385. — S. Sawa, Giftwirkung sehr verdünnter Lösungen von Caffeïn und Antipyrin auf Pflanzen 385; Giftwirkung von Harnstoff etc. 386; Giftwirkung von Kaliumpersulfat etc. 386. — P. Bielfeld, Eisengehalt der Leberzellen des Menschen 386. — Adolf Magnus-Levy, Über die Säurebildung etc. 387. — J. Brand, Zur Kenntnis der menschlichen Galle 387. — O. Loew u. K. Asō, Koagulierende Wirkung des Chloroforms 388. — Trillat u. Forestier, Zusammensetzung der Schafmilch 388. — Walter F. Sutherst, Zusammensetzung des Colostrums 388 — S. Sawamura, Verdauungsenzyme von Lepidopteren 389. — Leo Langstein, Zur Kenntnis der Endprodukte der peptischen Verdauung 389. — Junzo Nagano, Zur Kenntnis der Resorption einfacher, im besonderen stereoisomerer Zucker im Dünndarm 390. — F. W. Tunnicliffe u. Otto Rosenheim, Die physiologische Wirkung einiger reduzierter Pyrrolderivate 390.

Gärungschemie und Bakteriologie. O. Loew und Y. Kozai, Bildung des Pyocyanolysins etc. 391. — T. Takahashi, Enzyme der japanischen Sakehefe 391. — Andreas Richter, Kritische Bemerkungen zur Theorie der Gärung 391. — W. Winkler, Eine Alkoholhefe aus Mucor 391. — J. H. Kastle, Die Inaktivität der Lipase etc. 392. — Th. Remy, Bodenbakteriologische Studien 392. — W. Omelianski, Kleinere Mitteilungen über Nitrifikationsmikroben 392. — Stanislaus Epstein, Saure Gärung von Rübenschnitzeln 393.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Freund und H. Uhlfelder, Versuche mit Nachbehandlung der Frankfurter Abwässer in Oxydationsfiltern 393. — A. Rosam, Über Konservierung der Milch etc. 394. — M. Siegfeld, Einwirkung milchsaurer Flüssigkeiten etc. 394. — Lindet, Über den Zustand der Stärke etc. 394. — Hans Kreis, Über gekalkten Pfeffer 395. — E. H. Jenkins, Fälschungen in Nordamerika 395. — F. Schaffer, Fälschungen in der Schweiz 395. — Karl Dieterich, Über verfälschtes türkisches Wachs 396.

Agrikulturchemie. K. Asō, Einfluſs des Verhältnisses zwischen Kalk und Magnesia etc. 396. — T. Furuta, Bis zu welchem Grade soll der Boden gekalkt werden 396. — O. Loew, Kalkfaktor für verschiedene Gewächse 396. — K. Asō, Kalkgehalt phanerogamer Parasiten 397. — W. A. Withers und G. S. Fraps, Salpeterbildung etc. 397. — J. W. Leather, Die Probenahme von Böden 398. — Th. Schloesing fils, Die wasserlöslichen Phosphate des Bodens 398. — J. Boes, Über das Martellin 398. — E. de Cillis, Agrikulturchemische Unterss. über das Fertilisierungsvermögen der Bohne 398. — R. Ulbricht, Vegetationsversuche über die Wirkung der Kalkerde etc. 398. — J. Klein, Schweinefütterungsversuche mit Fischfuttermehl etc. 399.

Mineralogische und geologische Chemie. C. Viola, Das Gesetz der einfachen rationalen Indizes etc. 399. — H. B. Cornwall, Vorkommen von Greenockit etc. 400. — H. Baumhauer, Über einen neuen flächenreichen Krystall von Seligmannit 400. — E. H. Barbour, Über Sandkrystalle 400. — J. S. Flett, Die Trappgänge auf den Orkneyinseln 401. — L. Balbiano, Unterss. über italienische Erdöle 402. — G. Nussberger, Chemische Unters. der eisenhaltigen Gipsthermen von Vals im Lugnetz 402 — Thoulet u. Chevallier, Über die Dichte des Ozeanwassers 403. — G. P. Merrill, Über einen Meteorstein, der am 15. Mai 1900 nahe bei Felix, Perry County, Alabama, fiel 403. — Henri Moissan, Farbstoffe der Figuren in der Grotte von Font-de-Gaume 403.

Technische Chemie. Otto Mühlhäuser, Der Ventilator im Schwefelsäurebetriebe etc. 403. — George F. Jaubert, Über einen neuen Modus der Darstellung von Sauerstoff etc. 404. — A. Ledebur, Gehalt des Eisens an Calcium etc. 404. — Sergius Kern, Harter Werkstahl 404. — Ferd. Fischer, Zur Theorie des Bessemerverfahrens 404. — W. Borchers, Die Zugutemachung bisher schwer oder nicht verhüttbarer Zinkerze etc. 404. — Jul. Wolfmann, Abscheidung eines Distrontiumsaccharats etc. 405. — K. Andrlík, Vl. Staněk, B. Mysík und Fr. Zdvihal, Filtration von Grünsirupen 405. — O. Mohr, Kontraktion der Würze beim Abkühlen 405. — A. Rosenstiehl, Weine aus sterilem Traubenmost 406. — A. Bouffard, Einwirkung von schwefliger Säure auf Oxydase etc. von Rotwein 406. — Henri Alliot, Verwendung von Zuckerrohrhefen etc. 406. — J. Lewkowitsch, Über oxydierte Öle 406. — Ragnar Berg, Einwirkung des Bleichens auf Bienenwachs 407. — A. Binz u. F. Rung, Zur Theorie des Färbeprozesses etc. 408. — P. Friedländer, Über Solidogen A 408. — Edwy G. Clayton, Einige Analysen gewöhnlicher Pigmentfarben 409. — Leopold Singer, Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse etc. 409. — A. Junghahn, Über das Wesen der modernen Schnellgerbverfahren 409.

Patente 410.

Namenregister.

Alliot, H. 406.
André, G. 384.
Andrlík, K. 405.
Arndts, J. 366.
Asō, K. 388. 396. 397.
Aweng, E. 368.
Balbiano, L 402.
Barbour, E. H. 400.
Barillé, A. 384.
Bassett jun., H. 320.
Baumhauer, H 400.
Berg, R. 407.
Bertolo, P. 369.
Biehringer, J. 371.
Bielfeld, P. 386.
Binz, A. 408.
Bittner, J. C. 359.
Blumenthal, F. 340.
Bodroux, F. 330.
Boes, J. 370. 398.
Bollemont, E. G. de 365.
Borchers, W. 404.
Bouffard, A. 406.
Bouzat 319.
Brand, J. 387.
Briggs, S. H. C. 358.
Brunswig, R. 373.
Bülow, C. 357.
Burrows, H. 363.
Chabrié, C. 347.
Chattaway, F. D. 355. 356. 359. 360.
Chavanne, G. 343.
Chevallier 403.
Cillis, E. de 398.
Clayton, E. G. 409.
Cohen, J. B. 358.
Collie, J. N. 371.
Comanducci, E. 359.
Cornwall, H. B. 400.
Dales, B. 336.
Dammann, K. 368.
Delépine, M. 349.
Dennis, L. M. 336.
Dewar, J. 332.
Dieterich, K. 396.
Dilthey, W. 334.
Dobbie, J. J. 358.
Donnan, F. G. 320.
Dufour, H. 319.
Easterfield, T. H. 352.
Ebaugh, W. C. 331.
Eibner, A. 374.
Engelhardt, R. 368.
Epstein, S. 393.
Erdmann, H. 317.
Evans, P. N. 321.
Eversheim, P. 318.
Eyre, J. V. 354.
Findeisen, T. v. 344.
Findlay, A. 321.
Fischer, F. 404.
Fischer, W. 336.
Flett, J. S. 401.
Forch, C. 323.
Forestier 388.
Fraps, G. S. 397.
Freund 393.
Freundler, P. 357.
Friderich, L. 320.
Friedländer, P. 408.
Friessner, A. 344. 345.
Fritzsche, P. 339.
Furuta, T. 385. 396.
Gattermann, L. 368.
Getman, F. H. 320.
Gilpin, J. E. 355.
Giran, H. 330.
Goldschmidt, C. 340.
Gross, E. 383.
Guerbet, M. 339. 340. 341.
Guye, P. A. 320.
Hagenbach, A. 318.
Hall, R. D. 349.
Hartley, W. N. 337. 358.
Herz, W. 336.
Hesse, O. 379.
Jacob, R. 347.
Jaubert, G. F. 404.
Jenkins, E. H. 395.
Jones, H. C. 320.
Jordis, E. 331.
Junghahn, A. 409.
Kahl, E. 377.
Kastle, J. H. 392.
Kastner, J. 383.
Kern, S. 404.
Kimoto, C. 382.
Klages, A. 350.
Klein, J. 399.
Klimmer, K. 377.
Knoevenagel, E. 366. 373.
König, B. 340.
Kozai, Y. 391.
Kreis, H. 395.
Kunckell, F. 362.
Ladenburg, A. 375.
Lambling, E. 342.
Langstein, L 389.
Lauder, A. 358.
Leather, J. W. 398.
Ledebur, A. 404.
Léger, E. 369.
Lehmann, H. 334.
Leidié, E. 338.
Lewis, E. W. 358.
Lewkowitsch, J. 406.
Lindet 394.
Locke, J. 321.
Loew, O. 388. 391. 396.
Mac Ivor, R. W. E. 322.
Magnus-Levy, A. 387.
Maquenne, L. 348.
March, F. 344.
Marsh, J. E. 350.
Matignon, C. 324.
Mehner, H. 360.
Meldola, R. 354.
Mellor, J. W. 323. 324.
Merkel, H. 374.
Merrill, G. P. 403.
Meyer, E. v. 344. 345.
Meyer, H. 372.
Mills, W. H 352.
Minguin, J. 365.
Möhlau, R. 377.
Mohr, O. 405.
Moissan, H. 334. 337. 403.
Mühlhäuser, O. 403.
Müller, E. 325.
Myers, H. C. 342.
Mysík, B. 405.
Nagano, J. 390.
Nernst, W. 318.
Neuberg, C. 340.
Noyes, W. A. 365.
Nussberger, G. 402.
Omelianski, W. 392.
Orton, K. J. P. 354.
Palladin, W. 385.
Palladini, M. 402.
Patterson, A. M. 365.
Pecsics, A. v. 375.
Pinnow, J. 353.
Pissarjewsky, L. 335.
Piutti, A. 359.
Remy, T. 392.
Reychler, A. 370.
Rhorer, L. v. 378.
Richter, A. 391.
Riesenfeld, E. H. 318.
Rosam, A. 394.
Rosenheim, O. 390.
Rosenstiehl, A. 406.
Roux, E. 348.
Rung, F. 408.
Russell, E. J. 323.
Sawa, S. 383. 385. 386.
Sawamura, S. 389.
Schaffer, F. 395.
Schaum, K. 339.
Schloesing fils, T. 398.
Schlotterbeck, F. 357.
Schoenbeck, F. 339.
Seidel, H. 359.
Seissl, J. 383.
Shelton, H. S. 333.
Siegfeld, M. 394.
Singer, L. 409
Skraup, Z. H. 376
Smiles, S. 334.
Staedel, W. 334.
Staněk, V. 405.
Steele, B. D. 317.
Stevens, H. P. 336.
Storp, W. 350.
Sutherst, W. F. 388.
Suzuki, U. 379. 385.
Tafel, J. 328.
Takahashi, T. 391.
Tanret, C. 347.
Tardy, E. 365.
Taubert, E. 337.
Têtry, L. 362.
Thoulet 403.
Tickle, T. 371.
Tiesenholt, W. v. 326.
Tiffeneau, M. 361.
Tilden, W. A. 363.
Topaloff, W. 371.
Trillat 388.
Trowbridge, J. 319.
Tsukamoto, M. 383.
Tunnicliffe, F. W. 390.
Uhlfelder, H. 393.
Ulbricht, R. 398.
Uno, H. 382.
Vallée, E. 347.
Vèzes, M. 338.
Vila, A. 347.
Vincent, J. H. 317.
Viola, C. 399.
Vossen, F. 362.
Wadmore, J. M. 360
Wallach, O. 364.
Winkler, W. 391.
Wintrebert, L. 338.
Withers, W. A. 397.
Wolfmann, J. 405.
Zdvihal, F. 405.
Zinno, S. 343.
Zwerger, R. 376.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band II. Nr. 5. 30. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. H. Vincent, *Allgemeiner numerischer Zusammenhang zwischen den Atomgewichten.* Nach einem historischen Rückblick auf verschiedene mehr oder weniger gelungene Verss., die Atomgewichtszahlen durch eine einzige Gleichung darzustellen (MILLS, STONEY, CARNELLEY), stellt Vf. die Gleichung auf $W = (n + 2)^{1,21}$, wo W die Atomgewichtszahl (bezogen auf $H = 1$) und n die Reihe der ganzen Zahlen von 1—58 darstellt. Durch diese Gleichung werden die Atomgewichte von Li bis Sa ohne jede Lücke mit im allgemeinen genügender Annäherung erhalten. Die mittlere Differenz zwischen dem berechneten und dem gefundenen Wert beträgt gegen 1,01 Einheiten; die prozentuale Differenz ist in 38 Fällen kleiner als 2 %, und erreicht nur in einem Falle (Ca) 5,8 %. Die stärksten (prozentualen) Abweichungen zeigen Ca, Co, C, S, F, V, K, B, J, von denen Ca, C, F, S, B u. J auch dem DULONG-PETIT'schen Gesetz nicht folgen. — Auf die übrigen Elemente kann die Formel in der allgemeinen Gestalt $W = N^{1,21}$ angewandt werden, wobei eine Anzahl (13) unausgefüllte Lücken bleiben. Für H ist $N = 1$, für He $= 3$; zwischen H und He, sowie zwischen He u. Li ist je eine Lücke, die übrigen sind jenseits des Samariums. Der Wert 1,21 in der Exponentialfunktion wurde aus der Reihe von Li bis Sa rechnerisch festgestellt, wobei noch eine kleine Differenz entstehen kann, je nachdem man zwischen Mo und Ru eine Lücke läfst oder nicht; doch ist nach dem Vf. wahrscheinlich kein (dem Mn analoges) Element einzuschalten. (Philos. Mag. [6] **4**. 103—15. 1/7. Cambridge. Cavendish Laboratory.) BÖTTGER.

H. Erdmann, *Der neunte Jahresbericht der amerikanischen Kommission für Atomgewichte.* (Vgl. Z. f. angew. Ch. **14**. 841; C. **1901**. II. 721.) Vf. hält es für einen Druckfehler, dafs Te = 126,7 statt 126,1 gesagt wird. Nach den Unterss. von SCOTT (J. Chem. Soc. London **79**. 147; C. **1901**. I. 164) ist der Wert N = 13,93 in der letzten Stelle unsicher und wahrscheinlich etwas zu hoch. Die Unterss. von LADENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2275), der J = 126,00 gefunden hat, sind von der amerikanischen Kommission noch nicht berücksichtigt. Die amerikanische Tabelle zeigt auch in ihrer neuesten Form eine recht erfreuliche Übereinstimmung mit Vf.'s Probetafel. Für die abweichenden Zahlen der Kommission der Deutschen chemischen Gesellschaft fehlt immer noch der Kommentar. (Z. f. angew. Ch. **15**. 669—70. 8/7. 2. Mitteilung aus dem chemisch-anorganischen Lab. der Königl. technischen Hochschule in Berlin.) WOY.

B. D. Steele, *Eine genaue Bestimmungsmethode der Zusammendrückbarkeit von Dämpfen.* Vf. beschreibt einen Apparat zur genauen Bestimmung der Zusammendrückbarkeit von Dämpfen bei niedrigen Drucken. Er hat mit Hilfe desselben Experimente mit den Dämpfen von Bzl. und Ä. ausgeführt und Kurven erhalten, welche die Veränderung von PV mit P für Drucke von 40—200 mm zeigen. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 165. 25/6. [18/6.*].) FAHRENHORST.

P. Eversheim, *Bestimmung der Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmitteln und deren Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bis über den kritischen Punkt.* Von flüssigem *Schwefeldioxyd* wurde die Dielektrizitätskonstante (D. C.) bei Temperaturen von 14,5 – 157,5° bestimmt. Die kritische Temperatur ist 156,8. Die CLAUSIUS-MOSOTTI'sche Formel für die Abhängigkeit der D. C. von der D. gilt nicht. Leitfähigkeit und D. C. nehmen bei steigender Temperatur ab. Kurz vor der kritischen Temperatur ist der Abfall beider Gröfsen sehr stark. In Lsgg. in SO_2 wurden Chlorkalium, Bromkalium und Jodrubidium untersucht. Die Salze bedingen eine sehr grofse Erhöhung der Leitfähigkeit des Schwefeldioxyds. Die Leitfähigkeit der Lsgg. nimmt bei steigender Temperatur ab, und die Abnahme ist in der Nähe des kritischen Punktes sehr grofs. Ähnliche Ergebnisse hatten Versuche mit *Äther* und den Lsgg. von Chlorwasserstoff in diesem, sowie mit *Äthylchlorid* C_2H_5Cl und Lsgg. von Merkurichlorid in ihm. Eine Diskontinuität in den Kurven der Leitfähigkeit und der D. C. nach der Temperatur tritt trotz des steilen Abfalls beim kritischen Punkte nicht auf. (Ann. der Physik [4] **8**. 539—67. 17/6. Bonn. Physik. Inst.) BODLÄNDER.

August Hagenbach, *Elektrolytische Zellen mit gasförmigem Lösungsmittel.* Der Vf. hat früher gezeigt (WIEDEMANN's Ann. **5**. 276), dafs Lsgg. von Salzen in Schwefeldioxyd noch oberhalb der kritischen Temperatur leiten. WALDEN u. CENTNERSZWER (Z. physik. Ch. **39**. 514; C. **1902**. I. 343. 556. 1039) beobachteten das Gegenteil. Der Vf. liefert einen neuen Beweis für die Leitfähigkeit der Dämpfe, indem er an Lsgg. von Jodrubidium in Schwefeldioxyd oberhalb der kritischen Temperatur sowohl Leitfähigkeit konstatierte und mafs als auch das Auftreten elektromotorischer Kräfte, wenn zwei Metalle, Platin und Kupfer, sich im Dampf befinden. Der Strom des so dargestellten Elementes konnte zu $70 \cdot 10^{-10}$ Ampère gemessen werden, wobei das Platin positiver Pol war, die elektromotorische Kraft betrug bei gewöhnlicher Temperatur 0,07 Volt, bei der kritischen Temperatur 0,116 Volt. (Ann. der Physik [4] **8**. 568—74. 17/6. Bonn. Physik. Inst.) BODLÄNDER.

W. Nernst und **E. H. Riesenfeld**, *Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel.* (Ann. der Physik [4] **8**. 600—8. 13/6. Göttingen. Inst. f. physik. Chemie. — C. **1901**. II. 6. 569.) BODLÄNDER.

E. H. Riesenfeld, *Bestimmung der Überführungszahl einiger Salze in Phenol.* Zur Prüfung der in der vorstehenden Arbeit aufgestellten Theorie wurde die Überführungszahl von Jodkalium in Phenol bestimmt. Sie ist von der Konzentration der Lsg., der Zeitdauer der Elektrolyse und der Form und Gröfse der Gefäfse unabhängig. Die Überführungszahl von Chlor-, Brom- und Jodkalium in Phenol ist 0,81, von Chlorlithium 0,77. (Ann. der Physik [4] **8**. 609—15. 13/6. Göttingen. Inst. für physik. Chemie.) BODLÄNDER.

E. H. Riesenfeld, *Konzentrationsketten mit nicht mischbaren Lösungsmitteln.* An der Grenze zweier nicht mischbarer Fll., die denselben Elektrolyten gelöst enthalten, treten infolge der verschiedenen Verteilungsverhältnisse der undissocieirten Moleküle und der Ionen elektromotorische Kräfte auf. Eine Messung derselben ist zur Zeit nicht möglich. Dagegen gelingt es auf Grund der von NERNST für diese Erscheinungen aufgestellten Theorie, die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette zu berechnen, bei der zwischen die verschieden konz. Lsgg. in dem gleichen Lösungsmittel eine nicht mischbare Lsg. desselben Elektrolyten in einem anderen Lösungsmittel geschaltet ist. Die hierfür gültige Formel enthält die Überführungszahl des Elektrolyten im zweiten Lösungsmittel. Umgekehrt kann diese aus der gemessenen elektromotorischen Kraft der Konzentrationskette berechnet werden. Die

Versuche mit Kalomel-, resp. analogen Elektroden und Legg. von KJ, KBr, KCl und LiCl in W. und in Phenol ergaben für letzteres Lösungsmittel die Überführungszahlen 0,646, 0,643, 0,645 und 0,574, die von den direkt bestimmten Werten erheblich abweichen. (Ann. der Physik [4] 8. 616—24. 17/6. Göttingen. Inst. für physik. Chemie.) BODLÄNDER.

John Trowbridge, *Spektra, die von der Dissociation des Wasserdampfes herrühren, und das Auftreten dunkler Linien in Gasspektren.* Je nach Stärke und Charakter der elektrischen Entladung kann man in derselben GEISSLER'schen Röhre, die Spuren von Wasserdampf und Luft enthält, das Linienspektrum des H, sowie das Spektrum des Na (von der Glaswand), des Argons u. des dissociierten Wasserdampfes erhalten. Vf. verwendete sehr starke Ströme (von 5000—10000 Amp., von einer Akkumulatorenbatterie aus 20000 Zellen) u. erhielt mit seinem Funkeninduktor Funken von 75 cm Länge in Luft; im übrigen war die Anordnung ähnlich der von Lord RAYLEIGH (Philos. Mag. [6] 1. 108) angegeben. Wenn die Funkenentladung unter einer Wasserschicht stattfand, trat ein weifses, äufserst glänzendes Licht auf (heller als Mg-Licht), das ein kontinuierliches Spektrum lieferte; dasselbe stellt wahrscheinlich das *Dissociationsspektrum des Wasserdampfes* bei sehr hohem Druck dar und zeigt sich, allerdings in bedeutend abgeschwächter Gestalt, auch in GEISSLER'schen Röhren. Die dunklen Linien, welche hierbei das photographisch fixierte Spektrum statt entsprechender heller Linien vielfach durchziehen, sind nicht notwendig auf Absorption durch kühlere Gasschichten zurückzuführen, sondern können in einer Eigentümlichkeit der Silbersalze, auf bestimmte Schwingungen nicht „anzusprechen", begründet sein: eine „selektive Umkehrbarkeit", die, wie der Vf. zeigt, mit steigender Temperatur zunimmt. Von besonderem Interesse ist die Anwendung der Beobachtungen auf das Sonnenlicht, da das Spektrum des elektrischen Funkens unter Wasser und das Sonnenspektrum einander sehr ähnlich sind. Es liegt nahe, hieraus auf das Vorhandensein dissociierten Wasserdampfes in der Sonnenatmosphäre zu schliefsen, so dafs hiermit die *Anwesenheit von Sauerstoff in der Sonne* erwiesen wäre. (Philos. Mag. [6] 4. 156—61. 1/7.) BÖTTGER.

Henri Dufour, *Unsichtbare Fluorescenz.* Wenn man einen Luftstrom durch eine Röhre leitet, in der sich eine zugeschmolzene Glasröhre mit Radium-Bariumchlorid befindet, und diesen Luftstrom auf eine photographische Platte, die von den Radiumstrahlen nicht getroffen werden kann, richtet, so zeigt die Stelle der Platte, auf die der Luftstrom gerichtet ist, nach der Entwickelung eine Schwärzung, während beim Fehlen der Glasröhre mit dem Radiumpräparat die Schwärzung ausbleibt. Es ergab sich ferner, dafs durch die Radiumstrahlen in Glas, besonders in schwerem, sogenanntem FARADAY'schen Glas, sowie in Flufsspat und Kalkspat eine unsichtbare Fluorescenz erregt wird, welche durch die Einw. auf die photographische Platte zu erkennen ist. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 13. 537—48. Lausanne. Lab. de physique.) BODLÄNDER.

Bouzat, *Ersatz der starken Basen durch ammoniakalisches Cuprihydrat.* Vf. hat die Einw. der in der ammoniakalischen Lsg. des Cuprihydrats enthaltenen, komplexen Base auf die Ammoniak-, Kali- und Kalksalze und die umgekehrte Einw. von NH_3 und KOH auf die Salze dieser komplexen Base studiert. Wie aus den gewonnenen thermochemischen Daten hervorgeht, ist diese komplexe Base eine starke Base; sie verdrängt das NH_3 fast vollständig aus seinen Salzen, stellt mit dem KOH Gleichgewichtszustände her und fällt in konz., stark ammoniakalischer Lsg. den gröfsten Teil des Ca als $Ca(OH)_2$ aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1502—5. [23/6.*].) DÜSTERBEHN.

Ph. A. Guye u. **L. Friderich**, *Numerische Studien über die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten.* Im Anschluſs an ihre früheren Berechnungen (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **9.** 505; **C. 1900.** II. 156) geben die Vff. nach den neueren Versuchsergebnissen Tabellen für die Werte von a u. b der Zustandsgleichung von van der Waals. Sie berechnen diese Werte, indem sie die Zahlen auf das Anfangsvolum oder auf das Grammmolekül als Einheit beziehen. In der folgenden Tabelle sind die Werte auf das Anfangsvolum als Einheit bezogen. Sie ergeben sich aus der empirischen Gleichung:

$$b = 0{,}0004496\ \frac{T_c}{P_c} + 0{,}000001835\left(\frac{T_c}{P_c}\right)^2.$$

	a	b		a	b
	0,	0,0		0,	0,0
Diisopropyl . . .	5008	0777	Dimethylanilin . .	0838	0931
Oktan	8574	1135	Dimethyl-o-toluidin	0936	1061
Diisobutyl . . .	7531	1066	Acetonitril . . .	0370	0536
Durol	1046	1164	Propionitril . . .	0460	0642
Diphenylmethan .	1419	1365	Butyronitril . . .	0559	0744
Naphtalin. . . .	0887	0915	Capronitril . . .	0764	0938
Biphenyl	1224	1194	Benzonitril . . .	0733	0808
m-Kresol	0683	0750	Kohlenoxysulfid. .	0126	0267
Anisol	0616	0744	Argon	0256	0134
Phenetol	0786	0928	Krypton	0460	0177
Anilin	0567	0633	Xenon	0823	0231

In bezug auf die Ableitung von a u. b aus dem Flüssigkeitsvolum bei geringem Druck diskutieren die Vff. drei Formeln, von denen die einfachste Näherungsformel Resultate giebt, die sehr genau mit denen der exakteren Formeln übereinstimmen. Berechnet man a und b aus den Gasvolumen bei denselben niedrigen Temperaturen, so erhält man Werte, die von den aus dem Flüssigkeitsvolum berechneten beim Isopentan erheblich abweichen. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **13.** 559—68. Genf. Lab. de Chimie-phys.) Bodländer.

Harry C. Jones und **Frederick H. Getman**, *Die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch konzentrierte Lösungen gewisser Elektrolyte und die Leitfähigkeit solcher Lösungen.* Da W. Biltz (Z. physik. Ch. **40.** 185; **C. 1902.** I. 967) eine Arbeit über denselben Gegenstand veröffentlicht hat, sehen sich Vff. genötigt, ihre Resultate in noch unvollständiger Form bekannt zu geben. Sie haben eine Anzahl von Elektrolyten in wss. Lsg. studiert, um zu untersuchen, ob das früher bei einer Anzahl von Verbb. gefundene Minimum der Gefrierpunktserniedrigung (Jones und Chambers, Amer. Chem. J. **23.** 89; **C. 1900.** I. 708) eine allgemeine oder nur bei einzelnen Substanzen sich zeigende Erscheinung sei. In den Kreis der Untersuchung wurden folgende Verbb. gezogen; HCl, HNO_3, H_2SO_4, KOH, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $NaNO_3$, KNO_3; und die Resultate ergaben, daſs alle diese Substanzen ein Minimum der Gefrierpunktserniedrigung zeigen mit Ausnahme von $NaNO_3$ und KNO_3, bei welchen die molekulare Gefrierpunktserniedrigung kontinuierlich von der studierten verdünntesten bis zur konzentriertesten Lsg. abnimmt.

Es wurde ferner die molekulare Leitfähigkeit von konz. Lsgg. der untersuchten ein Gefrierpunktsminimum zeigenden Substanzen studiert und gefunden, daſs dieselbe ohne Eintreten eines Minimums in jedem Falle mit steigender Verdünnung regelmäſsig anwächst. (Amer. Chem. J. **27.** 433—44. Juni [April]. Johns Hopkins Univ. Chem. Lab.) Fahrenhorst.

F. G. Donnan und **H. Bassett jun.** *Die Farbenveränderungen der Chloride*

des Kobalts und einiger anderen Metalle vom Standpunkt der Elektroaffinitätstheorie. Vff. zeigen, daſs die Farbenveränderungen wss. u. alkoh. Lsgg. von Kobalt-, Kupfer- und Ferrichlorid bei Veränderung der Temperatur, Verdünnung oder Zusatz gewisser anderer Chloride durch die B. oder Dissociation komplexer Anionen veranlaſst werden, welche ein Metallatom in Vereinigung mit Chlor enthalten. Sie suchen nachzuweisen, daſs die Dehydrierungstheorie zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen nicht ausreicht. Experimente über die Bewegung der Grenzschichten zwischen verschiedenen Fll. beim Durchgang des elektrischen Stroms führen zur Annahme der Existenz komplexer negativer Ionen. So wandert beim Kobaltchlorid die blaue Lsg. zur Anode, die rote zur Kathode. Weitere Experimente über die Vereinigung von Kobalt und anderen Chloriden in wss. und alkoh. Lsg. können an der Hand der obigen Hypothese erklärt werden. (Proceedings Chem. Soc. **18.** 164. 25/6. [18/6.*].) FAHRENHORST.

A. Findlay, *Löslichkeit von Mannit, Pikrinsäure und Anthracen.* Es wurde die Löslichkeit von Mannit in Wasser, von Pikrinsäure in Wasser und Benzol und von Anthracen in Benzol bei Temperaturen zwischen 25 und 60° bestimmt. Wie Vf. schon kürzlich gezeigt hat (Proc. Royal Soc. London **69.** 471), kann man, wenn die Löslichkeitskurve einer Substanz bekannt ist, diejenige einer anderen aus zwei oder besser drei Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen berechnen. Als Formel hierzu dient $T_1/T_1' = T_2/T_2' + c(t' - t)$, in welcher T_1/T_1' u. T_2/T_2' die absoluten Temperaturen, bei welchen die beiden Körper die gleiche Löslichkeit haben, c eine konstante und t' u. t die Temperaturen bezeichnen, bei denen eine der Substanzen die den absoluten Temperaturen T_1 u. T_2 oder T_1' u. T_2' entsprechende Löslichkeit besitzt. Diese Formel wurde im vorliegenden Falle zur Berechnung der Löslichkeit der eingangs erwähnten Verbb. zwischen 0 u. 25° und zwischen 60 und 100° benutzt. Die Löslichkeit von Anthracen und Pikrinsäure in Bzl. wurde natürlich nur bis zum Kp. des letzteren bestimmt. (Proceedings Chem. Soc. **18.** 172. 25/6. [18/6.*].) FAHRENHORST.

P. N. Evans, *Doppelsalze in Lösung.* Der Vf. führt aus, daſs im allgemeinen infolge der Gesetze des elektrolytischen Gleichgewichts eine gesättigte Salzlsg. durch Hinzufügung einer konz. Lsg. eines anderen Elektrolyten mit einem gleichen Ion teilweise gefällt wird (z. B. NaCl-Lsg. durch HCl), daſs aber in einer Anzahl solcher Fälle der erwartete Nd. ausbleibt; Beispiele hierfür bilden $PbCl_2$ (gesättigt) und $Pb(NO_3)_2$, $BaCl_2$ u. $Ba(NO_3)_2$, K_2SO_4 u. H_2SO_4, $CaSO_4$ u. Na_2SO_4 oder $(NH_4)_2SO_4$. Diese Erscheinung ist nach dem Vf. auf die B. von Doppelsalzen zurückzuführen, die wahrscheinlich immer stattfindet, wenn eine mehrwertige S. mit zwei Basen (oder umgekehrt) zusammentrifft. Doppelsalze gelangen aber in fester Form nur dann zu unserer Kenntnis, wenn ihre (molekulare) Löslichkeit geringer ist als die der Bestandteile. An 12 Doppelsalzen hat der Vf. diese Unterschiede der Löslichkeit experimentell in quantitativer Weise festgestellt. (Chem. News **86.** 4. 4/7. [April.] Purdue University. Lafayette. Indiana.) BÖTTGER.

Anorganische Chemie.

James Locke, *Das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen.* IV. *Die Löslichkeit der Doppelsulfate der Formel* $M_2^IM^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten (Amer. Chem. J. **20.** 581; **26.** 166. 332; C. **98.** II. 573; **1901.** II. 755. 1109) hat Vf. die Löslichkeit der isomorphen Doppelsulfate der allgemeinen Formel $M_2^IM^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ untersucht, um den Einfluſs der Atomgewichte der einzelnen Metalle auf die Veränderung dieser Eigenschaft festzu-

stellen. Von den Salzen dieser Reihe sind einige nicht existenzfähig, andere werden durch W. zers. Die Löslichkeit der beständigen untersuchten Sulfate bei 25° ist in folgender Tabelle enthalten. Die Zahlen bedeuten die in 1 l W. lösliche Menge der betreffenden wasserfreien Verb. in Grammen.

M^I	M^{II} = Mg	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Cd
Tl	—	—	—	46,1	—	81	86	—
Rb	202	357	242	59,8	92,8	102,8	101	767
K	—	—	—	68,8	128,8	116,9	131,9	—
NH_4	199	372	351	75,7	147,2	—	140,8	723
Cs	533	804	1011	255,8	418,8	460	386,3	1399

Die Zahlen werden aufserdem noch in Grammmolekülen pro Liter angegeben. Aus den Resultaten geht folgendes hervor: 1. Die Verbb. von Metallen derselben Familie des periodischen Systems folgen nicht derselben oder der umgekehrten Reihe wie die Atomgewichte. — 2. Zwischen den Löslichkeiten der Salze der im System „benachbarten" Metalle, Mn und Cu, kann keine Beziehung gefunden werden. — 3. Die Löslichkeit der Thalliumsalze steht nicht im Einklang mit dem Atomgewicht des Elementes und seiner Stellung im System, welche von derjenigen der Alkalimetalle weit entfernt ist. — 4. Der Einflufs eines jeden Alkalimetalls und ebenso auch eines jeden zweiwertigen Metalles auf die Löslichkeit seiner Verbb. ist ein spezifischer und wird durch alle Verbb. derselben Reihe beibehalten; er ist völlig unabhängig von dem Atomgewicht und der Stellung des Metalles im periodischen System. Während also die Löslichkeiten weder den Atomgewichten der Elemente, noch den Molekulargewichten der Verbb. entsprechen, stehen sie aber in einfacher mathematischer Beziehung zu einander, und es kann die Löslichkeit einer jeden Verb. aus den Konstanten, welche den spezifischen Einflufs der beiden in ihr enthaltenen Metalle darstellen, berechnet werden. — Die Unterschiede in der Neigung verschiedener Metalle einer Gruppe, in Verbb. derselben allgemeinen Formel einzutreten, beruhen nicht nur, wie bisher meist angenommen wurde, auf der verschiedenen Löslichkeit der Verbb., vielmehr ist diese Neigung eine spezifische und spielt in den Formeln der Verbb. analoger Elemente eine wichtige Rolle.

Vf. vergleicht die jetzt gefundenen Resultate mit den früher bei den Alaunen (l. c.) erhaltenen. Auf die Einzelheiten der Arbeit und besonders die mathematische Behandlung des Gegenstandes kann hier nur hingewiesen werden. Im allgemeinen läfst sich aus den Untersuchungen folgern, dafs in einer Gruppe isomorpher Verbb. der Einflufs eines gegebenen Elementes auf die Löslichkeit seiner Verbb. in der Reihe durch alle diese Verbb. konstant ist. Die allgemeine Formel zu seiner Berechnung ist die gleiche für die Salze der zwei- wie für diejenigen der dreiwertigen Metalle, und es scheint hier ein allgemeines Gesetz zu Tage zu treten, welches für die Systematisierung anorganischer Verbb. von grofser Wichtigkeit werden kann. — Alles was für die Salze der Alkalimetalle gilt, trifft auch für diejenigen des Ammoniums zu. Als Basis für eine Klassifizierung anorganischer Verbb. mufs daher eine solche gewählt werden, welche nicht nur auf Elemente, sondern ebenso auch auf komplexe Radikale anwendbar ist. Um nach diesem Grundsatz ein System aufzustellen, bedarf es eines weiteren eingehenden Studiums der Eigenschaften anorganischer Verbb., und Vf. behält sich insbesondere die Untersuchung der Salze der allgemeinen Formeln $M_2^IM^{IV}X_6$ und $M^{II}M^{IV}X_6 \cdot 6H_2O$ vor. (Amer. Chem. J. 27. 455 bis 481. Juli. [2/4.] New-Haven. Sheffield Laboratory of Yale University.) Fahrenh.

R. W. Emerson Mac Ivor, *Beziehungen zwischen Jod, Schwefel und Schwefeljodiden.* Der schwärzlichgraue Körper, den man beim Erwärmen eines Gemenges von Jod und Schwefel im Verhältnis der Atomgewichte erhält (F. 66°), stellt nach

dem Vf. nicht eine chemische Verb. von der Formel S_2J_2 dar, sondern ist als eine Lsg. (oder eine Art Legierung) anzusehen, wie auch die von F. GUTHRIE beschriebene Darst. nach der Gleichung:

$$S_2Cl_2 + 2C_2H_5J = S_2J_2 + 2C_2H_5Cl$$

kein wirkliches Monojodid liefert. Die vermeintliche Verb. giebt in A. und in KJ alles J ab; bei Behandlung mit KOH bleibt krystallinischer S zurück; die Lsg. in CS_2 gab bei fortgesetztem Eindampfen Krystalle von variablem (und zwar zunehmendem) S-Gehalt (0,38 °/₀ in der ersten, 38,56 °/₀ S in der vierten Fraktion, 80 °/₀ im schließlichen Rückstand). Die mangelhafte Übereinstimmung in den Angaben verschiedener Forscher ist danach leicht erklärlich. — Dagegen läßt sich, wie es scheint, ein Körper S_2J_2 nach dem Schema:

$$2JCl_3 + 3H_2S = 6HCl + S_3J_2$$

darstellen; doch darf nicht zu lange H_2S übergeleitet werden, da man sonst statt S_3J_2 die Prodd. HJ und S erhält. Die Verb. S_3J_2 (ein rötlichbraunes Pulver) liefert im Gegensatz zu dem vermeintlichen Monojodid mit KOH etwas Thiosulfat; ihr Schwefel ist in CS_2 nur teilweise löslich. (Chem. News **86**. 5—7. 4/7. London.)

BÖTTGER.

Carl Forch, *Das Brechungsvermögen von Lösungen in Schwefelkohlenstoff.* Es wurde das Brechungsvermögen von Lsgg. von Schwefel, Naphtalin, Paraffinöl, Ricinusöl, Äthyläther und Chlf. in Schwefelkohlenstoff mit dem des reinen Schwefelkohlenstoffs verglichen. Bei Chlf. ist die durch den Prozentgehalt der Lsg. dividierte Differenz bei allen Konzentrationen gleich groß u. der durch 100 dividierten Differenz der Brechungsvermögen der reinen Substanzen gleich. Naphtalin ändert das Brechungsvermögen des Schwefelkohlenstoffs sehr wenig. Bei Schwefel ist die Differenz der Brechungsvermögen, durch den Gehalt dividiert, um so größer, je höher die Konzentration ist, bei Paraffinöl, Ricinusöl und Äther um so kleiner, je höher die Konzentration ist. (Ann. der Physik [4] **8**. 675—85. 17/6. Darmstadt. Physik. Inst.)

BODLÄNDER.

J. W. Mellor und **E. J. Russell**, *Die Darstellung von reinem Chlor und sein Verhalten gegen Wasserstoff.* Reines Chlor wurde durch Elektrolyse von geschmolzenem Silberchlorid in einem V-förmigen Rohr mittels eines Stromes von 2,8 Ampère dargestellt. Fremde Gase und Feuchtigkeit wurden durch gelegentliche Umkehrung des Stromes und wiederholte Exhaustion mit einer SPRENGEL-Pumpe entfernt. Der Silberbaum wurde durch Steigerung der Temperatur und Verstärkung des Stromes auf 5 Ampère zerstört, wobei er entweder schmolz oder in Stücke zerfiel. — Der durch Einw. von Wasserdampf auf Na erhaltene H wurde durch Palladium absorbiert und durch Erhitzen des letzteren im evakuierten App. wieder gewonnen.

Es wurde nun das eine Gas in die innere, das andere in die äußere Kugel eines der bei den SOXHLET'schen Extraktionsapparaten gebräuchlichen Kühler eingeschlossen. Und zwar wurden solche Kugeln gewählt, welche annähernd gleiche Volume beider Gase unter gleichem Druck aufzunehmen vermochten. In beide Kugeln wurde zugleich etwas reines P_2O_5, in die innere ferner ein Stück Glasstab gebracht. Die Gase wurden nun einige Monate im dunklen Raum getrocknet und dann nach Zertrümmerung der inneren Kugel mittels des darin befindlichen Glasstabes durch Diffusion gemischt. Die so erhaltene Mischung explodierte beim Durchgang eines kleinen elektrischen Funkens, und es trat völlige Vereinigung der Gase ein. Trocknen hat daher auf die Wirkung des Funkens anscheinend keinen Einfluß.

Mischungen von feuchtem H und Cl in ähnlichen Kugeln explodierten, wie Verss. ergaben, bei ca. 260°. Beim Erhitzen einer Kugel, welche gereinigte Gase enthielt, auf 270° während einiger Minuten trat weder Explosion, noch überhaupt

irgend eine Vereinigung ein. Beim Erhitzen auf 450° während 10 Minuten vereinigten sich ca. 80 % der Gase ohne Explosionserscheinungen. Da sich hierbei etwas P_2O_5 verflüchtigt hatte, ist es nicht sicher festzustellen, ob die langsame Vereinigung eine direkte oder eine Oberflächenwirkung ist. Eine drei Tage lang dem Sonnenlicht ausgesetzte Kugel explodierte ebenfalls nicht, und es hatten sich nach dieser Zeit nur ca. 30 % des H und Cl vereinigt. (Proceedings Chem. Soc. **18.** 166—67. 25/6. [18/6.*].)
FAHRENHORST.

J. W. Mellor, *Über die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor.* Teil V. Es ist kein experimenteller Beweis dafür vorhanden, daſs Chlor unter dem Einfluſs des Lichtes eine Veränderung erfährt, welche seine chemische Aktivität gegen Wasserstoff merkbar zu beeinflussen vermag. Ein Teil der von feuchtem Chlor aus Sonnenlicht absorbierten Energie wird als Wärme verbraucht, und dieser bewirkt den BUDDE-Effekt. Unter dem Einfluſs des Lichtes reagiert Chlor mit Wasserdampf, und es tritt ein Gleichgewichtszustand ein wahrscheinlich nach der umkehrbaren Reaktion:

$$2H_2O + 2Cl_2 \rightleftarrows 4HCl + O_2.$$

Trockenes Chlor zeigt den BUDDE-Effekt nicht. Die Temperatursteigerung, welche eintritt, wenn man unvollkommen getrocknetes Chlor dem Sonnenlicht aussetzt, scheint also durch eine chemische Rk. zwischen Chlor und Feuchtigkeit veranlaſst zu sein. Eine Schicht feuchten Chlors, welche gerade dick genug ist, um eine mit Chlor-Wasserstoffgemisch gefüllte Kugel vor chemischer Einw. zu schützen, reicht nicht mehr aus, wenn das Chlor durch P_2O_5 getrocknet ist. Die von feuchtem Chlor aus Sonnenlicht absorbierte Energie wird wenigstens auf dreierlei Weise verbraucht: 1. Zur Aufrechterhaltung der obigen Reaktion, — 2. durch Verwandlung in Wärme während molekularer Zusammenstöſse und — 3. als äuſsere nichtaktinische Strahlung von den Molekülen, welche sich zwischen den molekularen Zusammenstöſsen in ihrer freien Bahn bewegen. (Proceedings Chem. Soc. **18.** 169—70. 25/6. [18/6.*].) FAHRENH.

J. W. Mellor, *Über die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Teil VI.* Nimmt man an, daſs die Rk. zwischen H und Cl in Ggw. von Feuchtigkeit unter B. einer intermediären Verb. von statten geht, so ist die Induktionsperiode eine direkte Folge des Gesetzes der Massenwirkung. Da weder Chlormonoxyd, noch unterchlorige S. die Dauer der Induktionsperiode abkürzen, kann keine dieser Verbb. intermediär an der Rk. teilnehmen. Da Chlor durch Einw. des Sonnenlichtes keine merkliche chemische Aktivität gewinnt, so bedingt die Ggw. von H sowohl wie von Feuchtigkeit die gröſsere Aktivität einer Mischung von Wasserstoff u. Chlor. Wenn an der Reaktion eine intermediäre Verb. beteiligt ist, so würde diejenige, welche am wahrscheinlichsten den geforderten Bedingungen entsprechen würde, xCl_2, yH_2O, zH_2 enthalten, wo x, y und z positive ganze Zahlen sind. Die Erklärung, welche durch die beiden in der Gleichung:

$$\begin{matrix} Cl \\ | \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}{>}O + \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} ClH \\ ClH \end{matrix} + O{<}\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

enthaltenen Rkk. geboten wird, bedarf eines eingehenderen Studiums. (Proceedings Chem. Soc. **18.** 170. 25/6. [18/6.*].) FAHRENHORST.

Camille Matignon, *Chlorierende Eigenschaften des Salzsäure-Sauerstoffgemisches.* Platinmohr wird bei gewöhnlicher Temperatur von konz. HCl bei Luftzutritt langsam unter B. von H_2PtCl_6 angegriffen, desgleichen Platin in Form von dünnen Blättchen bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. HCl in Ggw. von O im Rohr auf 170°. Blattgold verhält sich wie das letztgenannte Platin; amorphes, nicht metallisch glänzendes Gold wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Eine Stange Tellur, die

teilweise in HCl eintaucht, bedeckt sich an ihrem oberen Teil mit kleinen, hellgelben Tröpfchen von $TeCl_4$. Das aus einer Telluralkaliverb. gefällte und mehrfach im H-Strom sublimierte Te scheint etwas langsamer angegriffen zu werden, doch ist bei 100° im Rohr in Ggw. von O die Einw. eine sehr rasche. Die erwähnten drei Körper werden also von dem HCl-O-Gemisch bereits bei einer Temperatur angegriffen, die weit unter derjenigen liegt, bei welcher das HCl-Gas durch O oxydiert wird. Dieses HCl-O-Gemisch ist also, wie die theoretischen Erwägungen voraussehen liefsen, ein Chlorierungsmittel von weitgehender Wirkung. In den oben beschriebenen drei Fällen ist seine Wirkung ähnlich der des Chlors. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134.** 1497—99. [23/6.*].) DÜSTERBEHN.

Erich Müller, *Elektromotorisches Verhalten der unterchlorigen Säure und Chlorsäure.* Bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung von Chloriden hatte Vf. gefunden (Z. f. Elektrochemie **6.** 573; C. **1900.** II. 153), dafs die anodische Stromdurchgangskurve bei Anwendung einer glatten Platinanode oberhalb der bekannten, bei dem Entladungspotential des Chlors (1,6 Volt) auftretenden Unstetigkeit noch eine weitere (etwa 0,6 Volt höher liegende) Unstetigkeit aufweist, und dafs bis zum zweiten Knickpunkt die hindurchgehende Strommenge nur gering ist. Die früher ausgesprochene Vermutung, dafs der 2. Knickpunkt dem Entladungspotential des Chlorions zu gasförmigem Chlor entspreche, ist nicht mehr aufrecht zu erhalten, auch kann derselbe nicht durch eine hier einsetzende Vereinigung von Cl′ und OH′ zu Chlorat hervorgerufen sein, wenigstens nicht in neutralen Lsgg. Dagegen besitzt die von FOERSTER und MÜLLER ausgesprochene Vermutung (Z. anorg. Ch. **22.** 89; C. **99.** II. 1009), dafs bei dem Potential des ersten Knickpunktes sich eine metastabile Verb. mit hoher freier Energie bilde, welche am glatten Pt beständig ist, am platinierten aber rasch zersetzt wird, gröfsere Wahrscheinlichkeit. Diese metastabile Verb. ist nach dem Vf. jedenfalls HClO, die ja durch platiniertes Platin (wie durch gleichzeitige Ggw. von H˙- und Cl′-Ion) rasch zerstört wird.

Zur Prüfung dieser Annahme wurden Potentialmessungen an HClO (von verschiedener Konzentration) in n. H_2SO_4 (mit einer glatten Anode) gegen eine Wasserstoffelektrode in n. H_2SO_4 vorgenommen, wobei der Verbindungsheber zwischen beiden Lsgg. mit K_2SO_4-Gelatine gefüllt wurde, da durch die geringsten Mengen HClO schon das Potential der H_2-Elektrode beeinflufst wird. Ebenso wurden Messungen ausgeführt an Ketten Pt|H_2 n. NaOH gegen n. NaOH · NaClO| glattes Platin, sowie an Chlorsäureketten, da die Analyse der unterchlorigen S. Spuren von Chlorsäure aufweist. Die Kurve für $HClO_3$ bleibt jedoch, wie gefunden wurde, selbst bei sehr starken Konzentrationen noch weit unter dem Potential von HClO geringer Konzentration, so dafs eine Beeinflussung des Potentials von HClO ausgeschlossen ist. — Das Potential der HClO steigt in einem mittleren Gebiet (1—1,5 Volt gegen H_2) wie erwartet proportional dem Logarithmus der Konzentration, während sich zu beiden Seiten dieses Gebietes infolge des Auftretens anderweiter Rkk. abweichende Verhältnisse zeigen; so wird bei sehr starker Verdünnung wahrscheinlich das Potential des gel. O gemessen, während bei hoher Konzentration an Stelle des elektromotorisch wirksamen Vorganges:

$$HClO = Cl' + OH' + 2\oplus$$

der andere tritt:

$$2HClO = Cl_2 + 2OH' + 2\oplus.$$

Im letzteren Falle wird das Potential abhängig von dem Verhältnis HClO|Cl_2, wobei aber die bei höherer Konzentration auch an glattem Platin merkliche Katalyse dahin wirkt, die Menge der HClO zu Gunsten des Chlors zu vermindern, so dafs das Sättigungspotential des Chlors nicht wesentlich überschritten werden kann. —

Der Temperaturkoeffizient der Kette H_2|HClO beträgt gegen —0,001 Volt; bei 20° ist das Potential von n. HClO gegen H_2 = 1,59 Volt.

Die elektromotorische Kraft der Kette H_2|Hypochloritsauerstoff ist für gleiche Konzentration des Gesamthypochloritsauerstoffs in alkal. Lsgg. kleiner als in sauren, obgleich in den ersteren die Konzentration der ClO′-Ionen gröfser ist; es ist darum wahrscheinlich die undissociierte S. elektromotorisch wirksam. Der positive Temperaturkoeffizient der alkal. H_2|Hypochloritkette erklärt sich dann aus der bei steigender Temperatur zunehmenden Hydrolyse (d. h. der Zunahme von freier HClO). — Betreffs gemischter Lsgg. von HClO und NaClO folgert Vf. aus den Gleichgewichtsverhältnissen, dafs bei Zusatz von NaClO zu HClO das Potential der letzteren stark sinken, mit der Zeit aber wieder ansteigen mufs, weil NaClO durch HClO zu Chlorat oxydiert wird; die experimentelle Prüfung ergab thatsächlich dieses Resultat.

Zum Schlusse erörtert Vf. die *Beziehungen zwischen Potentialmessungen und Zersetzungsspannungen*, wobei er die HABER'sche Überlegung betreffs H_2O_2 (Z. physik. Ch. **34**. 518; C. **1900**. II. 758) auf das Gleichgewicht:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$

anwendet. Der Knick bei 1,6 Volt würde darnach einem Stromdurchgang entsprechen, bei welchem sich das Gleichgewicht zwischen Cl_2 u. HClO einstellt; der um 0,6 Volt höhere aber würde den Punkt bezeichnen, wo das erreichbare Konzentrationsmaximum von HClO überschritten wird. Glatte u. platinierte Anoden unterscheiden sich wahrscheinlich darin, dafs an platinierten Anoden im wesentlichen der Vorgang:

$$Cl' + Cl' + 2\oplus = Cl_2$$

stattfindet, an glatten aber der Vorgang:

$$Cl' + OH' + 2\oplus = HClO;$$

die höheren Polarisationswerte an glatten Elektroden würden sich demnach durch höhere (die Gleichgewichtskonzentration übersteigende) Konzentration der HClO erklären lassen. — Allerdings erscheint es dem Vf. möglich, den Unterschied zwischen glatten u. platinierten Anoden noch in anderer Weise, nämlich aus der verschiedenen Geschwindigkeit der Rk. O + O = O_2 abzuleiten, indem im glatten Platin der in atomistischer Form auftretende (aus der Entladung von OH′-Ionen stammende) O höhere Konzentratiton annehmen und so die Anode in einen Zustand höherer freier Energie versetzen könnte; auch ist das Vorhandensein eines Übergangswiderstandes am glatten Platin möglicherweise für die Erklärung des abnorm hohen Anodenpotentials von Bedeutung. (Z. f. Elektrochemie **8**. 425—39. 3/7. [10/6.] Dresden. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.) BÖTTGER.

W. v. Tiesenholt, *Über die Zusammensetzung des Chlorkalks*. Die vom Vf. ausgesprochene Vermutung, dafs die Rk. zwischen *Chlor* u. *Kalk* ein umkehrbarer Vorgang sei, der nach der Gleichung:

$$\text{I.}\quad 2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightleftarrows Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + H_2O$$

verläuft, u. dafs das Prod. ein Gemenge von Calciumhypochlorit u. Calciumchlorid sei, ist veranlafst worden durch die Beobachtung des Vf.'s (J. pr. Chem. [2] **63**. 30; C. **1901**. I. 557), dafs die Einw. von *Natriumchlorid* auf *unterchlorige S.* Ätznatron u. freies Chlor liefert:

$$\text{II.}\quad NaCl + HOCl = NaOH + Cl_2$$

u. somit eine Umkehrung der Rk. zwischen *Chlor* u. *Ätznatron* darstellt. Auf die Kritik, welche diese Anschauung durch FOERSTER (J. pr. Chem. [2] **63**. 165; C. **1901**.

I. 873) erfahren hat, bringt Vf. neue Beweise für seine Auffassung. Um eine Einw. des bei der Gleichung II entstehenden Chlors auf die unterchlorige S. u. die damit verbundene B. von Chlorsäure oder Chlorat zu vermeiden, mufs das Chlor sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden; dies erreicht Vf. dadurch, dafs er ein Gemisch von unterchloriger S. u. Chlornatrium mit Tetrachlorkohlenstoff schüttelt. Die Gesamtmenge des bleichenden Chlors zeigte bei diesen Verss. eine vollständige Konstanz; etwa $^1/_2$ der unterchlorigen S. ging als Chlor in das CCl_4 über. Die B. von Chlorsäure würde sich durch die Abnahme des bleichend wirkenden Chlors angezeigt haben; diese war jedoch nicht nachweisbar. Aus Unterchlorigsäurelsg. allein nimmt CCl_4 keine wesentliche Menge Chlor auf.

Zum Beweis für die Umkehrbarkeit der Gleichung I. hat Vf. den Einflufs aller drei Substanzen auf der rechten Seite der Gleichung studiert. Die Anwesenheit von unterchlorigsaurem Calcium macht Vf. dadurch sehr wahrscheinlich, dafs er A. in Ggw. von Chlf. auf Chlorkalk einwirken liefs, u. beobachtete, dafs dabei (mit Abnahme des vorhandenen W. abnehmende Quantitäten) *Unterchlorigsäureester* in das Chlf. übergehen. Die Wirkung des A. beschränkt sich bei Verwendung eines Gemisches von 95 Tln. Chlf. u. 5 Tln. A. ausschliefslich auf das $Ca(OCl)_2$, während das Chlorcalcium unverändert im Extraktionsrückstand bleibt; bei stärkerem A.-Gehalt (20:80) wird auch Chlorcalcium gelöst u. der Unterchlorigsäureester durch den überschüssigen A. schnell zers. Dafs die B. des Esters durch hydrolytisch gebildete unterchlorige S. zustandekommt, wird dadurch nachgewiesen, dafs bei der Extraktion von bei 110° getrocknetem Chlorkalk mit trockenem A.-Chlf. nur Spuren von Ester entstehen, u. dafs auf Zusatz von W. dieses Quantum sofort zunimmt.

Den Nachweis für den Verlauf der Gleichung:

$$\text{III.}\quad CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O = 2Ca(OH)_2 + 2Cl_2$$

kann man nicht gut durch Bestimmung des Ätzkalks bringen, weil die Titration durch die Ggw. von Hypochloriten sehr erschwert wird; dagegen konnte Vf. zeigen, dafs beim Schütteln von Chlorkalk mit Kohlenstofftetrachlorid in dieses Mittel Chlor übergeht. Die quantitative Bestimmung des entwickelten Chlors wurde so ausgeführt, dafs Chlorkalk mit CCl_4 in einem trockenen Luftstrom zum Sieden erhitzt u. das ausgetriebene Chlor in Jodkaliumlsg. aufgefangen wurde. Dieses Chlor entsteht aus Chlorid u. Hypochlorit, da die Mengen beider abnehmen, nebenher läuft eine Entwickelung von Sauerstoff nach der Gleichung:

$$\text{IV.}\quad Ca(OCl)_2 = CaCl_2 + O_2.$$

Eine Rk., die durch besondere Verss. nachgewiesen wurde. Nach der Gleichung III. sollte überschüssiges Calciumchlorid die Chlorentwickelung fördern, da nur an den Berührungsstellen beider Salze die Rk. eintreten kann. In der That zeigt sich beim Verreiben von Calciumchlorid mit Chlorkalk intensiver Chlorgeruch; die Zunahme der Chlorabspaltung läfst sich durch Dest. eines Gemisches von gekörntem Chlorcalcium (mit 20% W. angerieben) mit Chlorkalk in Ggw. von CCl_4 quantitativ verfolgen. Durch Zusatz von Chlorcalcium u. Regulierung des Wassergehaltes kann demnach der Gleichgewichtszustand zwischen $Ca(OH)_2$ u. Cl_2 beliebig nach beiden Seiten geändert werden. (Vgl. dazu die Verss. von Ditz, Z. f. angew. Ch. **1901**. 1; C. **1901**. I. 247.)

Schliefslich hat Vf. versucht, durch Mischen von *Calciumhypochlorit* mit Chlorcalcium ein Gemenge von den Eigenschaften des Chlorkalks zu bereiten. Das Hypochlorid wurde aus trockenem Calciumhydroxyd u. Chlormonoxyd nach der Gleichung

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = Ca(OCl)_2 + H_2O$$

entweder direkt oder in CCl_4-Lsg. bereitet u. mit trockenem gekörntem Chlorcalcium in den Mengen vermischt, in denen beide im Chlorkalk vorhanden sind. Diese

Mischung wurde der Zers. durch Kohlensäure in Ggw. von etwas W. unterworfen, weil diese Rk. gerade für Chlorkalk charakteristisch ist; sie verläuft nach der Gleichung:

$$Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2CO_2 + nH_2O = 2CaCO_3 + 2Cl_2 + nH_2O.$$

Dabei fand sich, daſs die ausgetriebene Chlormenge um mehrere Prozente die Menge des Chlors im Hypochlorit übertrifft, daſs demnach das zugemischte Chlorcalcium an der Chlorentwickelung unter B. von $CaCO_3$ teilnimmt. Vf. hält demnach für erwiesen, daſs zwischen einem Gemisch von trockenem Chlorcalcium mit Calciumhypochlorit u. technischem Chlorkalk kein wesentlicher Unterschied besteht. (J. pr. Chem. [2] **65**. 512—27. 30/5. [10/3.]. St. Petersburg. Chem. Lab. d. technolog. Inst.) Rassow.

Julius Tafel, *Die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure.* Die Veränderungen, die HNO_3 bei der Elektrolyse an der Kathode erleidet, lassen sich an rein wss. Lsgg. der S. nicht untersuchen, weil das Verhalten der S. als Elektrolyt den Vorgang kompliziert. Wird die Elektrolyse dagegen bei Ggw. reichlicher Mengen H_2SO_4 oder HCl ausgeführt, so kann man eine an der Kathode stattfindende Reduktion der HNO_3 in ähnlicher Weise betrachten und durchführen, wie die eines Nichtelektrolyten analoger chem. Zus., z. B. des Nitrobenzols.

Setzt man bei der Elektrolyse verd. H_2SO_4 dem Kathodenraume HNO_3 zu, so hängt der Eintritt einer Reduktion der letzteren vom Kathodenmaterial ab. Sie tritt bei weitaus den meisten Kathoden ein, unterbleibt aber z. B. bei Anwendung einer Platinkathode. Die Hauptprodd. der elektrolytischen Reduktion der HNO_3 bei Ggw. von H_2SO_4 oder HCl sind Ammoniak u. Hydroxylamin. Das Mengenverhältnis beider Stoffe hängt von verschiedenen Faktoren ab und variiert unter sonst gleichen Bedingungen sehr mit der Natur der Kathoden. Ein wesentlicher Unterschied bei der Verwendung von H_2SO_4 oder HCl besteht nicht. Eine Reihe von Kathodenmaterialien wurden bezüglich ihres Einflusses auf das Verhältnis der gebildeten Mengen NH_2OH u. NH_3 untersucht. Am meisten Hydroxylamin liefern Kathoden von reinem Hg oder gut amalgamierte Elektroden, bei denen das Grundmaterial nur untergeordnete Abweichungen hervorruft. Durch geeignete Versuchsanordnung konnte die B. von NH_3 fast ganz unterdrückt und die Elektrolyse zu einer fast quantitativen Überführung der HNO_3 in Hydroxylaminsalz ausgebildet werden. An Bleikathoden konnten bis 40% der HNO_3, an blanken Kupferelektroden bei Ggw. 50%iger H_2SO_4 bis 15%, an Kupferelektroden, die mit einer Schicht Kupferschwamm bedeckt waren, nur bis 1% HNO_3 in Hydroxylamin verwandelt werden. Die *Hydroxylaminbildung* tritt an Kupferelektroden in so weitgehendem Maſse hinter der B. von NH_3 zurück, daſs die Elektrolyse in schwefelsaurer Lsg. unter geeigneten Bedingungen zur quantitativen Best. der HNO_3 benutzt werden kann (vergl. Ulsch Z. f. Elektrochemie **3**. 546; C. **97**. II. 219). Ein Vergleich des zeitlichen Reduktionsverlaufs ergab, daſs die Reduktionswirkung gerade an Kupferelektroden am langsamsten erfolgt. Hydroxylaminsulfat unter gleichen Umständen der Elektrolyse unterworfen, wie HNO_3, bleibt an Kupferelektroden vollkommen unverändert, während an amalgamierten Bleikathoden in 50%iger H_2SO_4 eine sehr langsame, in verdünnterer S. eine erhebliche Reduktion statthat. Aus diesem Verhalten muſs geschlossen werden, daſs die elektrolytische Reduktion an Kupferkathoden nicht über das Hydroxylamin führt. Durch besondere Verss. wurde nachgewiesen, daſs die Hydroxylaminbildung keine spezifisch chemische Wirkung der betreffenden Metalle sein kann. Unter den Bedingungen der Elektrolyse möglichst angepaſsten Verhältnissen entsteht bei der Einw. von Hg auf HNO_3 keine Spur von NH_2OH.

Die Vorgänge bei der elektrolytischen Reduktion der HNO_3 scheinen im gewissen Sinne den von Chilesotti (Z. f. Elektrochemie **7**. 768; C. **1901**. II. 465) bei der

Reduktion von Nitrobzl. beobachteten Erscheinungen analog zu sein. Die rein elektrolytische Reduktion bei Ggw. von H_2SO_4 führt mit großer Energie zur B. von NH_2OH, das mit nur geringer Energie weiter zu NH_3 reduziert wird. Die glatte B. von NH_3 bei Ggw. gewisser Metalle, wie Cu, kann jedoch nicht von einer sekundären chem. Wirkung dieser Metalle auf fertig gebildetes Hydroxylamin herrühren; denn Hydroxylamin ist gerade gegen Cu, Kupferschwamm und auch $CuSO_4$ in saurer Lsg. vollkommen beständig. Vf. nimmt deshalb an, daß gewisse Kathodenmaterialien, z. B. Cu, die spezifisch elektrolytische Reduktion der HNO_3 zu NH_2OH durch eine chem. Wirkung in der Weise beeinflussen, daß NH_2OH überhaupt nicht gebildet wird. Die Ablenkung geschieht wahrscheinlich auf der Reaktionsstufe des Dihydroxylamins, einer Stufe, der beim Übergang vom Nitrobenzol zum Anilin das Phenylhydroxylamin entspricht:

$HO{\cdot}NO_2 \longrightarrow C_6H_5{\cdot}NO_2 \quad HO{\cdot}NHOH \longrightarrow C_6H_5{\cdot}NHOH \quad HO{\cdot}NH_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2.$

Dem Anilin entspricht dann nicht NH_3, sondern NH_2OH. Durch weitere Unterss. will Vf. die Richtigkeit dieser Hypothese experimentell zu beweisen suchen.

Die Resultate des Vf.'s beweisen einwandfrei, daß die elektrolytische Reduktionswirkung an einer bestimmten Kathode (Cu, Hg) nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ eine andere sein kann, als die chemische Reduktionswirkung des betreffenden Kathodenmaterials bei Ggw. des Elektrolyten auf die gleiche Substanz. Weiter konnte Vf. nachweisen, daß zwei Metalle, Cu und Hg, welche bei chemischer Einw. auf Salpeterschwefelsäure das gleiche Prod. (Stickoxyd) liefern, als Kathodenmaterial geradezu entgegengesetzt wirken, indem das eine fast nur NH_3, das andere fast nur NH_2OH erzeugt. — Die B. von Hydroxylamin ist als die spezifisch elektrolytische Reduktion der HNO_3 in schwefelsaurer Lsg. anzusehen.

Wegen der experimentellen Belege zu den Ausführungen des Vf.'s muß auf das Original verwiesen werden. Folgende Unterss. wurden ausgeführt: I. Quantitative Bestimmung der Reduktionsprodd. der Salpetersäure. 1. Verss., bei welchen nur die Menge des NH_2OH bestimmt wurde. a) Versuchsanordnung, b) Beeinflussung der NH_2OH-Ausbeute durch α) das Kathodenmaterial, β) die Konz. der HNO_3, γ) die Konz. der H_2SO_4. — 2. Verss., bei welchen neben NH_2OH NH_3 u. die gebildeten Gase bestimmt wurden. — 3. Chemische Einw. von Cu, Hg, Pb auf HNO_3 bei Ggw. von H_2SO_4. — II. Stromausbeute an Kathoden von Cu, Pb, Hg u. amalgamiertem Pb. 1. Cu, Pb und amalgamiertes Pb. — 2. Einfluß von HNO_3. — 3. Hg und Pb. — III. Verhalten des Hydroxylaminsulfats 1. gegen H_2SO_4 und HNO_3, 2. bei der elektrolytischen Reduktion, 3. gegen Cu bei Ggw. von H_2SO_4.

Auf Grund seiner Unterss. gelang es Vf., die elektrolytische Reduktion der HNO_3 zu einer einfachen und ergiebigen Darstellungsmethode von Hydroxylaminsalz zu gestalten, die von der Firma C. F. BOEHRINGER u. SÖHNE in Mannheim-Waldhof zum Patent angemeldet worden ist.

Reduktion von 20 g HNO_3 in schwefelsaurer Lsg. Ein mit Stromzuführungsvorrichtung versehener Bleibecher von 100 mm lichter Weite wird gut gereinigt und sorgfältig amalgamiert. Der Boden des Bechers wird mit einer Glasplatte bedeckt und auf demselben ein Porzellanbecher von 75 mm Durchmesser als Anodenraum gestellt. Als Anode dient ein unten geschlossener Bleicylinder (bezw. eine Bleischlange), der gleichzeitig als Kühler eingerichtet ist. Die Kühlung der Kathode geschieht durch Einstellen in eine Kältemischung. Um die Porzellanzelle wird ein ringförmiger, automatisch im Kathodenraum auf u. ab beweglicher Rührer gelegt. Der Anodenraum wird mit 50%iger H_2SO_4 beschickt, und wenn die Zelle sich vollgesogen hat, werden in den Kathodenraum 170 ccm der gleichen S. gefüllt.

Nachdem Kühlung und Rührer in Thätigkeit gesetzt, der Strom geschlossen und auf 24 Amp. reguliert ist, werden 20 g HNO_3 (30 ccm 50%iger S.) aus einem Tropfapparat so eingetragen, daſs das Eintragen 2 Stunden erfordert. Dann wird weiter elektrolysiert (ca. 40 Minuten), bis sich in der Kathodenfl. nur noch Spuren HNO_3 nachweisen lassen. Die Kathodenfl. wird dann unter Rühren und zeitweiligem Abkühlen mit warmer $BaCl_2$-Lsg. versetzt, bis eben keine H_2SO_4 mehr nachweisbar ist. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade unter vermindertem Drucke zur Trockne verdampft. Der Rückstand besteht aus $NH_2OH \cdot HCl$ mit etwa 8% NH_4Cl u. wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus der Hälfte seines Gewichtes h. W.'s gereinigt. Ausbeute an Hydroxylamin ca. 80% der angewandten Menge HNO_3.

Analog läſst sich die Reduktion in salzsaurer Lsg. ausführen. Es wird dann direkt das salzsaure Salz erhalten, doch machen sich bei der Ausführung der Methode im Laboratorium die groſsen Mengen Chlor unangenehm geltend, die im Anodenraum gebildet werden. (Z. anorg. Ch. **31**. 289—325. 30/6. [28/3.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) ALEXANDER.

F. Bodroux, *Über eine Darstellung von gasförmigem Phosphorwasserstoff.* Vf. ersetzt das Aluminiumphosphid, welches nach MATIGNON bei der Einw. von W., bezw. verd. SS. H_3P liefert, aber schwer darzustellen ist, durch ein Gemisch aus 2 Tln. Aluminiumpulver und 1 Tl. rotem P, welches zur Entzündung gebracht wird. Das entstehende rohe Aluminiumphosphid entwickelt mit k. W. langsam reinen H_3P, rasch mit w. W., doch darf die Temperatur des W. 50° nicht übersteigen, weil das Gas mit zunehmender Temperatur wachsende Mengen von H enthält. Verd. SS. entwickeln ein Gemisch von H_3P und H. — Das Al-P-Gemisch kann auch durch ein solches aus gleichen Teilen von Magnesiumpulver und rotem P ersetzt werden. Es empfiehlt sich, stets nur kleine Mengen dieses Gemisches zu verwenden, die Mischung mit Vorsicht vorzunehmen und das Gemisch in dünner Schicht zu entzünden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 568—69. 20/6.) DÜSTERBEHN.

H. Giran, *Über die Acidität der Pyrophosphorsäure.* Aus den vom Vf. ermittelten Neutralisationswärmen aus gel. $H_4P_2O_7$ und gel. NaOH (für das erste Mol. NaOH +15,29, für das zweite +15,65, für das dritte +13,11, für das vierte +7,86 Cal.) und den Lösungswärmen der festen $H_4P_2O_7$, des Mono-, Di-, Tri- und Tetranatriumsalzes (+7,78, +0,67, —2,18, +6,77, +11,85 Cal.) leiten sich unter Berücksichtigung, daſs Na (fest) + aq = NaOH (gel.) +42,4 Cal. entwickelt, folgende Bildungswärmen ab:

$P_2O_7H_4$ (fest) + Na (fest) = $P_2O_7NaH_3$ (fest)	+64,80 Cal.
$P_2O_7NaH_3$ (fest) + Na (fest) = $P_2O_7Na_2H_2$ (fest)	+59,90 Cal.
$P_2O_7Na_2H_2$ (fest) + Na (fest) = $P_2O_7Na_3H$ (fest)	+46,56 Cal.
$P_2O_7Na_3H$ (fest) + Na (fest) = $P_2O_7Na_4$ (fest)	+45,18 Cal.

Während die Neutralisationswärmen der $H_4P_2O_7$ zwei stark saure, eine schwach saure und eine phenolartige Funktion zuzuerteilen scheinen, besitzt die S. nach den Bildungswärmen scheinbar zwei stark saure und zwei schwach saure Funktionen.

Diese Resultate lassen sich leicht durch die von DE FORCRAND bei der Unters. der Orthophosphorsäure aufgestellte Theorie der intramolekularen Verbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **115**. 610; C. **92**. II. 960) erklären. Hiernach besitzt die $H_4P_2O_7$:

$$\begin{matrix}(2)\,OH \\ (4)\,OH\end{matrix}\!>\!PO\cdot O\cdot PO\!<\!\begin{matrix}OH\,(1) \\ OH\,(3)\end{matrix}$$

4 saure, unter sich identische Funktionen. Die beiden ersten Substitutionen durch Na treten an den Plätzen 1 und 2 ein, unter gleichzeitiger B. von intramolekularen,

exothermischen Verbb. mit den noch unveränderten, v. sauren Funktionen. Die Wärmeentw. mufs daher annähernd gleich und zu stark sein. Den beiden letzten Substitutionen in 3 und 4 mufs die endothermische Zers. der intramolekularen Verbb. vorausgehen und die Wärmeentw. eine gleiche und zu schwache sein. Die wirkliche Acidität der $H_4P_2O_7$ ergiebt sich aus dem Mittelwert zu +54,11 Cal; dieser Wert ist höher als der Mittelwert +49,20 der H_3PO_4.

Die zu den Bestimmungen benutzte *feste Pyrophosphorsäure* wurde durch Zers. des Ag-Salzes mit trocknem HCl-Gas u. das *Mononatriumpyrophosphat* durch mehrstündiges Erhitzen eines Gemisches von trocknem Dinatriumpyrophosphat mit einem grofsen Überschufs von sirupöser $H_4P_2O_7$ bei 100° und Abpressen der M. zwischen porösen Platten im Vakuum in Ggw. von P_2O_5 bei 110—120° dargestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1499—1502. [23/6.*].) DÜSTERBEHN.

W. Clarence Ebaugh, *Das Atomgewicht des Arsens.* Die Methode von HIBBS zur Bestimmung des Atomgewichtes von Arsen (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1044; C. **97**. I. 275) hat Vf. auf andere arsenhaltige Substanzen ausgedehnt. Ag_3AsO_4 wurde im HCl-Strome in AgCl und dieses durch Reduktion im Wasserstoffstrome in Ag umgewandelt. $Pb_3(AsO_4)_2$ wurde in $PbCl_2$ und in $PbBr_2$ übergeführt.

Darstellung des Materials. $Ag_3As_2O_4 \cdot As_2O_3$ wurde in dem von GATTERMANN zur Darst. von $AlCl_3$ empfohlenen Apparate sublimiert. Das sublimierte Prod. wurde nach KOPP in Arsensäure übergeführt, diese zweimal mit überschüssiger HNO_3 gekocht und dann auf ein bestimmtes Volum verdünnt. Aus frisch bereitetem NH_3 und der Arsensäure wurde $(NH_4)_3AsO_4$ dargestellt und die Lsg. dieses Salzes in eine Lsg. von nach STAS gereinigtem $AgNO_3$ eintropfen gelassen. Der Nd. wurde bei 150—170° getrocknet. — $Pb_3(AsO_4)_2$. Eine Lösung von reinem, mehrfach umkrystallisiertem Bleiacetat wurde durch eine Lsg. von wiederholt umkrystallisiertem Na_2HAsO_4 (MERCK) ausgefällt. Der durch Dekantieren vollständig ausgewaschene Nd. wurde ebenfalls bei 150—170° getrocknet. — HCl. Das aus konz. H_2SO_4 und konz. HCl entwickelte Gas wurde durch 2 Waschflaschen mit konz. H_2SO_4 und einen $CaCl_2$-Turm geleitet. — HBr wurde entweder aus zweimal über MnO_2 und H_2SO_4 destilliertem Brom, rotem Phosphor und W. oder aus wiederholt sublimiertem Anthracen und gereinigtem Brom dargestellt.

Zur Umwandlung wurden die betreffenden Substanzen in Porzellanschiffchen abgewogen, in Verbrennungsröhren gebracht, die betreffenden Gase durchgeleitet und auf die nötigen Temperaturen erhitzt.

1. Umwandlung von Ag_3AsO_4 in AgCl. Mittel aus 8 Bestimmungen 75,004. Wahrscheinlicher Fehler ± 0,012. — 2. Reduktion von AgCl zu metallischem Ag. Mittel aus 7 Bestimmungen 74,975. Wahrscheinlicher Fehler ± 0,015. — 3. Die Umwandlung von Ag_3AsO_4 in AgBr gab für Atomgewichtsbestimmungen nicht genügend übereinstimmende Resultate. — 4. Umwandlung von $Pb_3(AsO_4)_2$ in $PbCl_2$. Mittel aus 8 Bestimmungen 75,022. Fehler ± 0,009. Verss., $PbCl_2$ zu metall. Pb zu reduzieren, verliefen negativ, weil sich $PbCl_2$ bei der zur Reduktion notwendigen Temperatur zu verflüchtigen beginnt. — 5. Bei der Umwandlung von $Pb_3(AsO_4)_2$ in $PbBr_2$ mufs mit Luft gemischter HBr angewandt und HBr aus Anthracen und Brom dargestellt werden. Aus Br, P und W. dargestellter HBr veranlafste wiederholt heftige Explosionen. Mittel aus 3 Bestimmungen 75,008. Fehler: ± 0,021.

Im Mittel aus 26 Bestimmungen wurde für das Atomgewicht des Arsens 75,008 bei einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,006 gefunden. 14 Bestimmungen gaben höhere, 12 niedrigere Werte als das Mittel. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 489—97. Juni [19/2.]. JOHN HARRISON, Lab. of Chemistry. Univ. of Pennsylvania.) ALEXANDER.

Eduard Jordis, *Über komplexe Verbindungen des Antimons und anderer Metalle.*

Vf. weist den Prioritätsanspruch von MORITZ (Chem.-Ztg. 26. 401; C. 1902. I. 1346) auf die B. komplexer Antimonsalze *organischer Oxysäuren* zurück. Vf. hat sie bereits bei Ausarbeitung des (Z. f. Elektrochemie 2. 147; C. 95. II. 411) angekündigten Verf. aufgefunden. Die Rk. spielt sich ausschliefslich zwischen **Antimonoxyden** und sauren Alkalisalzen oder Erdalkalisalzen der betreffenden Oxysäuren ab, wie Vf. in seiner Habilitationsschrift 1900 betont hat. (Chem.-Ztg. 26. 632. 9/7.) WOY.

James Dewar, *Ausdehnungskoeffizienten des Eises, krystallwasserhaltiger Salze, der festen Kohlensäure und anderer Substanzen bei niedrigen Temperaturen.* Die Bestimmung der D.D. von Substanzen beim Kp. des Sauerstoffs und eventuell der Ausdehnungskoeffizienten derselben zwischen dieser und gewöhnlicher Temperatur könnte zu wertvollen Folgerungen führen. Da flüssiger Sauerstoff schwer zugänglich ist, hat Vf. untersucht, mit welchem Grade von Genauigkeit die D.D. anorganischer und organischer Substanzen beim Kp. flüssiger Luft bestimmt werden können.

Die D. der flüssigen Luft wurde durch Ermittelung des Gewichts einer polierten Silberkugel bestimmt, deren Gewicht in flüssigem Sauerstoff einmal festgestellt worden war. Unter der Annahme, dafs die D. des flüssigen Sauerstoffs 1,137 ist, läfst sich die D. der flüssigen Luft berechnen. Die Kugel, bezw. die zu untersuchende Substanz mufs vorher in einem anderen Gefäfse mit flüssiger Luft gekühlt werden. Die Temperatur der dichtesten und leichtesten Proben der flüssigen Luft wurde durch das Wasserstoffthermometer gemessen und die der anderen durch Interpolation ermittelt. Die Temperatur der verschiedenen Proben schwankte zwischen 83,8 und 86,1° Abs. Die zu untersuchenden Substanzen wurden fein gepulvert, mit etwas W. befeuchtet und durch starken hydraulischen Druck zu Blöcken von ca. 50 g Gewicht geprefst. Feste CO_2 wurde mit Ä. befeuchtet. Bei den Bestimmungen wurden in Betracht gezogen: *A*, das Gewicht in Grammen der Substanz und des zum Aufhängen dienenden Platindrahtes bei ca. 17° oder in der Gasschicht des die flüssige Luft enthaltenden Gefäfses; *B*, Gewicht von Substanz und Draht in der flüssigen Luft, und *C*, Gewicht des Drahtes bei 17° C. Bei *B* bleibt das nicht in die flüssige Luft eintauchende Stück Platindraht unberücksichtigt, wodurch nur ein kleiner Fehler entsteht. Auch das Gewicht der verdrängten Luft blieb unberücksichtigt.

Aus *A*, *B* und *C* wurde die D. der untersuchten Substanz nach der Formel:

$$S = \frac{A-C}{A-B} D \times \text{dem Korrektionsfaktor} \frac{1-\frac{d}{D}\,\frac{B-C\,\frac{s-D}{s-d}}{A-C}}{1-\frac{D-d}{s-d}\,\frac{C}{A-B}}$$

berechnet. (S = Dichte der untersuchten Substanz; s = Dichte des Platins; D = Dichte der flüssigen Luft bei Ermittelung von B; d = Dichte der gasförmigen Luft.) Die mittleren Ausdehnungskoeffizienten (α) wurden zur Übereinstimmung mit früheren Unterss. von PLAYFAIR und JOULE nach der Formel:

$$\alpha = \frac{d_T - d_{T'}}{(T'-T)d_{T'}}$$

berechnet. Das Temperaturintervall ist in der Regel —186° bis +17°.

Eis. Dichte bei —188,7° = 0,929 99 (Mittel aus drei Bestimmungen). Der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und —188° (0,000080 99) ist ein Viertel so grofs, als der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und —10° und halb so grofs, als der zwischen 4° und 100°. Es mufs angenommen werden, dafs bei noch niedrigeren Temperaturen sich der Ausdehnungskoeffizient noch weiter verringert. Berechnet man unter Zugrundelegung des gefundenen Wertes die Dichte des Eises

beim absoluten Nullpunkt, so erhält man den Wert 0,9368, der dem spezifischen Volum 1,0675 entspricht. Eis kann demnach niemals so weit abgekühlt werden, daſs seine Dichte die geringste Dichte des W. (0,9586 bei 100° = 1,0432 spezifisches Volum) erreichen könnte. Eismoleküle können sich durch thermische Kontraktion niemals so weit nähern, wie die Moleküle des flüssigen W.

CO_2. Dichte bei —188,8° = 1,6267 (Mittel aus zwei Bestimmungen) (D. der festen CO_2 beim Kp. = 1,53); α = 0,0005704. Der Ausdehnungskoeffizient der flüssigen CO_2 beim Kp. (0,002989) ist sehr annähernd fünfmal gröſser, als der mittlere Ausdehnungskoeffizient der festen CO_2 zwischen —188° und dem Kp.

Die bei anderen Substanzen erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

	D^{17}.	D^T	α 0,000
Aluminiumsulfat(18)	1,6913	1,7194	0811
Natriumdiborat (10)	1,6937	1,7284	1000
Calciumchlorid (6) .	1,6775	1,7187	1191
Magnesiumchlorid (6)	1,5693	1,6039	1072
Kaliumalaun (24) . .	1,6144	1,6414	0813
Chromalaun (24) (groſser Krystall) .	1,8199	1,8335	0365
Chromalaun (24) (komprimierter Block) .	1,7669	1,7842	0478
Natriumcarbonat(10)	1,4460	1,4926	1563
Natriumphosphat (12) . . .	1,5200	1,5446	0787
Natriumthiosulfat(5)	1,7290	1,7635	0969
Ferrocyankalium (3)	1,8533	1,8988	1195
Ferricyankalium . .	1,8109	1,8944	2244
Nitroprussidnatrium (4) . . .	1,6803	1,7196	1138

	D^{17}.	D^T	α 0,000
Ammoniumchlorid I.	1,5188	1,5757	1820
Ammoniumchlorid II.	1,5216	1,5809	1893
Oxalsäure (2)	1,6145	1,7024	2643
Oxalsäuremethylester .	1,4260	1,5278	3482
Paraffin	0,9103	0,9770	3567
Naphtalin	1,1589	1,2355	3200
Chloralhydrat	1,9151	1,9744	1482
Harnstoff	1,3190	1,3617	1579
Jodoform	4,1955	4,4459	2930
Jod	4,6631	4,8943	2510
Schwefel	2,0522	2,0989	1152
	$D^{-38,85}$.		
Quecksilber	14,193	14,382	0887
	D^{17}.		
Natrium	0,972	1,0066	1865
Graphit	2,0990	2,1302	0733

( ) = Krystallwasser, D^T = Dichte bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Auf flüssigen Wasserstoff läſst sich die Methode nicht anwenden. (Chem. News **85**. 277—79 u. 289—90. 13/6. [1/5.*] Cambridge.) ALEXANDER.

H. S. Shelton, *Der molekulare Zustand von Borax in Lösung.* Borax ist in Lsg. schwach hydrolysiert in Natriumhydroxyd und Borsäure (SHIELDS, Philos. Mag. **35**. 365; C. **93**. I. 920). Experimente über die Verminderung der Leitfähigkeit bei Zusatz weiterer Mengen Borsäure zeigen ein Anwachsen dieser Hydrolyse mit der Verdünnung und der Temperatur. SHIELDS (l. c.) bestimmte die Hydrolyse bei 25° in $^1/_{10}$-n. Lsg. zu 0,5°/₀, während der Vf. in $^1/_{200}$-n. Lsg. bei 25° 4°/₀ und bei 50° 6°/₀ fand. KAHLENBERG und SCHREINER (Z. physik. Ch. **20**. 547; C. **96**. II. 882) schlossen aus Gefrierpunktsbestimmungen, daſs in einer verdünnten Boraxlsg. sechs chemische Individuen zugegen sind. Diese chemischen Individuen scheinen $2H_3BO_3$, $2\overset{+}{Na}\overset{-}{BO_2}$ zu sein, wie es die folgende Gleichung zeigt:

$$Na_2B_4O_7\,aq + 3H_2O = 2Na\,aq,\ 2BO_2\,aq + 2H_3BO_3.$$

Vf. hat diese Ansicht durch eine Reihe verschiedener Experimente bestätigt, unter welchen die Fällung von $AgBO_2$ u. Bestimmung der in Lsg. bleibenden Borsäure das wichtigste ist. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 169. 25/6. [18/6.*].) FAHRENH.

H. Moissan und **S. Smiles**, *Über einige neue Eigenschaften des amorphen Siliciums.* Beim Hindurchschlagen kleiner Induktionsfunken durch dampfförmiges Si_2H_6 erfolgt Zers. unter Entw. von H und Abscheidung von amorphem Si. Dieses Si erscheint in Form langer, wolliger Fäden von der Farbe des hellen Milchkaffees und besitzt reduzierende Eigenschaften, welche dem nach dem Verf. von VIGOUROUX dargestellten, amorphen Si fremd sind. So reduziert es eine wss. $KMnO_4$-Lsg., langsam in der Kälte, bedeutend rascher bei 100°, desgl. eine sd. $CuSO_4$-Lsg., eine 50—60° w. $HgCl_2$-Lsg. und eine stark verd. sd. $AuCl_3$-Lsg. Diese Eigenschaft des amorphen Si ist ohne Zweifel auf die feine Verteilung, in der sich dieses Si befindet, zurückzuführen; sie zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem von MOISSAN früher (Ann. Chim. Phys. [7] **6**. 296; C. **95**. II. 857) beobachteten Verhalten des amorphen Bors. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1552—53. [30/6.*].) DÜSTERBEHN.

H. Moissan und **S. Smiles**, *Neue Untersuchungen über das flüssige Siliciumhydrid Si_2H_6.* (Fortsetzung von C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 569; C. **1902**. I. 845). Die Dampfdichtebestimmung nach GAY-LUSSAC bestätigte die Formel Si_2H_6. — Das Si_2H_6 kann ohne Zers. auf 100° erhitzt werden; es ist ll. in Äthylsilikat, wl. unter Zers. in W. Bemerkenswert ist die bereits l. c. erwähnte, stark reduzierende Wirkung des fl. Si_2H_6 auf $HgCl_2$, $AuCl_3$, $AgNO_3$, ebenso auf $FeCl_3$, Indigoschwefelsäure, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$. Von Brom und konz. HNO_3 wird das Si_2H_6 zers., nicht aber von konz. HCl und H_2SO_4. Das absolut trockene, z. B. durch konz. H_2SO_4 geleitete Si_2H_6 entflammt an der Luft mit weit stärkerem Knall, als das mit Wasserdampf gesättigte. Am energischsten reagiert das Si_2H_6 auf gesättigte, chlor- oder fluorreiche Verbb.; so zers. es CCl_4 und SiF_6 unter explosionsartigen Erscheinungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1549—52. [30/6.*].) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Staedel, *Über krystallisiertes Hydroperoxyd (Wasserstoffsuperoxyd).* E. MERCK-Darmstadt stellt nunmehr 95—96%iges H_2O_2 dar. In Ätherkohlensäure erstarrt dieses zu einer harten M. Bringt man eine Spur dieser erstarrten M. in die auch nur auf —8° bis 10° abgekühlte Fl., so schiefsen sofort prachtvolle, säulenförmige, wasserhelle Krystalle an, die bald die ganze Fl. erfüllen. Nach Entfernung der Mutterlauge und nochmaligem Krystallisierenlassen hat man ganz wasserfreies H_2O_2, F. —2°. Dasselbe wird durch Platinmohr oder Braunstein explosionsartig zers. Mischungen von Kohle und Magnesiumpulver mit Spuren von Braunstein, Bleistaub, Wolle, ein feuchter Schwamm entzünden sich in ihm sofort, während Ferrum reductum gar nicht reagiert. Beim Mischen mit Schwefelsäuremonohydrat entstehen Ströme sehr ozonreichen Sauerstoffs. Mit Kadmiumchlorid bildet 90—95%iges H_2O_2 sofort einen Brei seideglänzender Blättchen mit ca. 23% H_2O_2. Das krystallisierte wasserfreie H_2O_2 scheint gut transportfähig zu sein. Die empfindliche Probe auf H_2O_2 ist die Gelbfärbung mit Titanschwefelsäure, noch bei 1 : 1,8 Millionen erkennbar und haltbar. (Z. f. angew. Ch. **15**. 642—43. 2/7. [22/5.*] Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Düsseldorf.) WOY.

Hans Lehmann, *Photographie der ultraroten Spektren der Erdalkalimetalle.* Nach der früher (Ann. der Physik [4] **5**. 638; C. **1901**. I. 81) beschriebenen Methode wurden im Ultrarot und äufsersten Rot photographiert, gemessen und berechnet 13 neue *Calciumlinien*, 12 neue *Strontiumlinien* u. 85 neue *Bariumlinien*. Es wurden auch in diesen Spektren gewisse Gesetzmäfsigkeiten nachgewiesen. (Ann. der Physik [4] **8**. 643—51. 17/6. München.) BODLÄNDER.

H. Moissan und **W. Dilthey**, *Untersuchungen über das Calciumsilicid $CaSi_2$.* (Ann. Chim. Phys. [7] **26**. 289—94. Juli. — C. **1902**. I. 798.) DÜSTERBEHN.

L. Pissarjewsky, *Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Natriumhypochlorit auf die Oxyde von Thorium, Zirkonium und Cerium.* Wirkung von H_2O_2 auf $Th(NO_3)_4$. Fügt man zu einer konz. Lsg. von $Th(NO_3)_4$ eine 30 %ige H_2O_2-Lsg., so entsteht ein weifser, gelatinöser Nd. von Thoriumsuperoxyd. Die Geschwindigkeit der Fällung hängt von der Konz. des H_2O_2 ab. Bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt sich Sauerstoff, dagegen nicht bei 0°. Der Thoriumsuperoxydnd. enthält keine HNO_3, entwickelt bei Einw. verd. H_2SO_4 H_2O_2, bei Einw. konz. H_2SO_4 stark ozonisierten O. Bestimmungen des aktiven Sauerstoffs ergaben das Verhältnis $ThO_2 : O = 1 : 1,5$. Das Thoriumsuperoxyd fafst Vf. entsprechend dem Vorschlage Böttger's (Grundrifs der qualitativen Analyse vom Standpunkte der Ionenlehre, S. 299) als Salz des H_2O_2 auf und nimmt an, dafs die Einw. von H_2O_2 auf $Th(NO_3)_4$ nach der Gleichung:

$$Th(NO_3)_4 + 4H_2O_2 = Th(O_2H)_4 + 4HNO_3$$

verläuft. Das entstandene $Th(O_2H)_4$ wird hydrolytisch nach einer der beiden Gleichungen:

$$Th(O_2H)_4 + H_2O = Th(O_2H)_3OH + H(O_2H)$$
$$Th(O_2H)_4 + 2H_2O = Th(O_2H)_2(OH)_2 + 2H(O_2H)$$

gespalten. Bei langem Auswaschen des Nd.'s kann die Hydrolyse auch noch weiter gehen und kann wahrscheinlich bis zur B. von $Th(O_2H)(OH)_3$ führen, ein Superoxyd, das Vf. durch Zers. von Th_2O_7 in kohlensäurefreier Atmosphäre (Z. anorg. Ch. **25**. 391; C. **1901**. I. 86) erhalten hat. Th_2O_7 ist wahrscheinlich ein Gemisch von $Th(O_2H)_2(OH)_2$ und $Th(O_2H)(OH)_3$. Analog verläuft die Einw. von H_2O_2 auf $Zr(NO_3)_4$. Es wird ebenfalls anfangs wahrscheinlich $Zr(O_2H)_4$ gebildet, das nach dem Schema:

$$Zr(O_2H)_4 + 3H_2O = Zr(O_2H)(OH)_3 + 3H_2O_2$$

hydrolysiert wird. Bei Einw. von 30 % H_2O_2 auf 17 %ige $Ce_2(SO_4)_3$-Lsg. wird ein dem Ceriumsuperoxyd sehr ähnlicher gelatinöser Nd. gebildet, dem zuweilen ein pulverförmiger Nd. beigemengt ist. Möglicherweise liegt in diesem Falle eine Verb. von CeO_3 und H_2SO_4 vor. — Die Superoxyde von Th, Zr, Ce bilden sich leicht durch Einw. von H_2O_2 auf die Oxydhydrate dieser Elemente:

$$M(OH)_4 + H(O_2H) = M(O_2H)(OH)_3 + H_2O.$$

Wie Vf. früher gezeigt hat, erfolgt die B. dieser Superoxyde aus den Oxydhydraten und O unter Wärmeabsorption:

$$Th(OH)_4 + O = Th(O_2H)(OH)_3 \quad . \; . \; . \quad -14,290 \text{ cal.}$$
$$Ce(OH)_4 + O = Ce(O_2H)(OH)_3 \quad . \; . \; . \quad -20,396 \text{ „}$$
$$Zr(OH)_4 + O = Zr(O_2H)(OH)_3 \quad . \; . \; . \quad -21,786 \text{ „}$$

Aus diesen Gleichungen kann man die Neutralisationswärme der Hydrate mit H_2O_2 berechnen, indem man die Bildungswärme der H_2O_2 aus H_2O und O abzieht. Man erhält dann für die Neutralisation von einem Mol. Hydrat mit einem Mol. H_2O_2 die Neutralisationswärmen:

$$Th = +8,810 \text{ cal.,} \quad Ce = +2,704 \text{ cal.,} \quad Zr = +1,314 \text{ cal.}$$

Wirkung von NaOCl auf die Oxydhydrate von Zr, Ce, Th. Bei der Einw. von NaOCl auf $Th(OH)_4$, $Zr(OH)_4$ und wahrscheinlich auch $Ce(OH)_4$ erfolgt entsprechend der Gleichung:

$$M(OH)_4 + NaOCl = M(O_2H)(OH)_3 + NaCl$$

die B. von Superoxyden. Eine Lsg. von 200 ccm 2-n·NaOH wird mit Cl gesättigt, mit einer konz. Lsg. von ca. 2 g $Th(NO_3)_4$ oder $Zr(NO_3)_4$, bezw. einer entsprechenden Menge der Hydrate versetzt, eine Zeitlang tüchtig geschüttelt und 24 Stunden

lang im Dunkeln stehen gelassen. Am besten verläuft die Rk., wenn eine alkal., die Hydrate enthaltende NaCl-Lsg. elektrolysiert wird. Beim Thorium wurde der Verlauf dieser Rk. quantitativ verfolgt und gefunden, dafs 1. das Verhältnis der in ThO_3 übergegangenen Thoriumoxyds zu der angewandten Menge, unabhängig von der absoluten Menge der letzteren, bei derselben Temperatur und Stromstärke immer dasselbe bleibt; dafs 2. bei derselben Temperatur die in ThO_3 übergegangene Menge ThO_2 mit der Stromstärke wächst, und dafs 3. bei derselben Stromstärke die in ThO_3 übergegangene Menge ThO_2 mit der Temperatur wächst. — Durch Elektrolyse einer $Th(OH)_4$ enthaltenden NaOH-Lsg., sowie durch Einw. von Kaliumpersulfat oder Ozon auf $Th(OH)_4$ oder Thoriumsalze konnte Thoriumsuperoxyd nicht erhalten werden. (Z. anorg. Ch. **31**. 359—67. 30/6. [15/5.] Phys.-chem. Inst. Leipzig.) Alexander.

Henry P. Stevens, *Über Metathoriumoxychlorid. Herrn Wyrouboff zur Antwort.* Vf. spricht sein Bedauern darüber aus, dafs er die Arbeit von Wyrouboff und Verneuil (Bull. Soc. Chim. Paris **21**. 118; C. **99**. I. 726) bei seiner Abhandlung über das Metathorium (Z. anorg. Ch. **27**. 41; C. **1901**. I. 1034) nicht berücksichtigt hat, was durch den allgemein gehaltenen Titel dieser Arbeit veranlafst worden sei, protestiert aber energisch dagegen, dafs Wyrouboff seine analytischen Bestimmungen, die zur Aufstellung der Formel ThO_2xThCl_4 führten, in willkürlicher Weise als trügerisch hinstellt. Vf. hat seine früheren Angaben durch weitere Analysen kontrolliert und völlig bestätigt gefunden. Wyrouboff hat übersehen, dafs Vf. das Metathoroxychlorid auf völlig andere Weise dargestellt hat, als Wyrouboff. Die von Wyrouboff aufgestellte Formel ThO_2xHCl kann auch $ThO_2x(ThCl_4 2H_2O)$ geschrieben werden, und die von Wyrouboff durch Einw. wss. HCl gewonnene Verb. kann trotz des Trocknens bei 250° wasserhaltig sein. Vf. konnte sein wasserfreies Chlorid durch Behandeln mit W. und nachheriges Trocknen in ein wasserhaltiges Prod. überführen. Die Analysen ergaben jedoch keine einfachen Beziehungen zwischen dem Cl- und H_2O-Gehalte. — Der Angabe Wyrouboff's, dafs die Opaleszenz der wss. Lsg. des Metathoroxychlorids durch die B. geringer Mengen Metathoroxysulfat bedingt sei, vermag Vf. nicht beizupflichten. Metathoroxysulfat ist in W. ebenso ll., wie das Chlorid oder Nitrat. In Widerspruch mit den Resultaten des Vf.'s steht auch die Angabe Wyrouboff's, dafs „die Salze der kondensierten Oxyde stets sauer seien, und die Hälfte der S. durch Alkali gesättigt werden könne." Wie aufs neue konstatiert wurde, zeigt eine Lsg. von Metathoroxychlorid beim Titrieren mit Alkali einen ganz allmählichen Übergang. Die anfangs klare Lsg. wird zuerst trübe, dann undurchsichtig, bis schliefslich Fällung eintritt. Gleich unscharf ist der Farbenumschlag eines Indikators. (Z. anorg. Ch. **31**. 368—72. 30/6. [8/4.] Chem. Lab. St. Thomas Hospital. London.) Alexander.

L. M. Dennis und **Benton Dales**, *Mitteilungen über die Chemie der seltenen Erden der Yttriumgruppe.* (Chem. News **85**. 285—86. — C. **1902**. I. 1395.) Alexander.

W. Fischer und **W. Herz**, *Über das Chromhydroxyd.* (Nach Verss. von W. Fischer). Wie W. Herz früher angegeben hat, gehört das Chromhydroxyd zu den anorganischen Verbb., die zuerst als ll. Formen entstehen und allmählich immer schwerer l. werden. Im Anschlufs an diese Beobachtung wurden verschiedene Unterss. über das Chromhydroxyd angestellt.

Löslichkeit des frisch gefällten Chromhydroxyds in Alkalien. Erwärmt man eine Lsg. von Chromhydroxyd in Alkali vorsichtig, so findet bei bestimmter Temperatur Abscheidung von Chromhydroxyd statt. Der Temperaturpunkt der Abscheidung hängt sowohl von der Konzentration der Lauge, als von der chem. Natur ihres Kations ab. — Dieselbe Menge NaOH (bezw. KOH) vermag ohne Rück-

sicht auf ihre Verdünnung die gleiche Menge Chromhydroxyd in Lsg. zu halten. KOH wirkt stärker lösend, als NaOH.

Natur der alkal. Lsg. des Chromhydroxyd. Gewisse Lsgg. des Chromhydroxyds in Alkali machen ganz den Eindruck kolloidaler Lsgg. Daſs die alkal. Chromhydroxydlsgg. thatsächlich kolloidale Lsgg. sind, konnte durch Dialysatorvers. und Leitfähigkeitsbestimmungen bewiesen werden. — Das in Alkali gelöste Chromhydroxyd ist nicht im stande, durch poröse Membranen zu diffundieren, während eine entsprechend dargestellte Lsg. von Aluminiumhydroxyd in NaOH eine Wanderung des Aluminiums durch die Membran analytisch erkennen läſst. Bei Zinkhydroxydlsgg. wandern gewisse Mengen von Zn durch die Membran, während sich auf derselben große Mengen Zinkhydroxyd abscheiden, was in Übereinstimmung mit Verss. von Hantzsch (Z. anorg. Ch. **30**. 298; C. **1902**. I. 1192) dafür spricht, daſs $Zn(OH)_2$ gröſstenteils kolloidal gelöst ist. — Wird die Leitfähigkeit einer Lsg. von grünem Chromichlorid, der so viel NaOH zugefügt worden ist, daſs der zuerst entstandene Nd. gelöst war, bestimmt, dann durch Erhitzen das Chromhydroxyd ausgefällt und die Leitfähigkeit des Filtrates von neuem festgestellt, so werden in beiden Fällen genau dieselben Werte gefunden.

Löslichkeit von Chromhydroxyd in Ammoniak u. Ammoniakbasen. Fügt man zu einer Chromsalzlsg. NH_3 im Überschuſs, so löst sich ein Teil des Chromhydroxyds mit rotvioletter Farbe auf. Das gelöste Hydroxyd scheidet sich allmählich quantitativ wieder aus, und zwar schneller bei höherer, langsamer bei niedrigerer Temperatur. Die gel. Verb. geht demnach allmählich in eine stabilere, schwerer l. Form über. Ähnlich verhält sich Methylamin. Es entsteht eine hellblaue Lsg. Die Ausscheidung des Hydroxyds aus dieser Lsg. erfolgt jedoch schneller, als die Ausscheidung aus der ammoniakal. Lsg. Man kann Methylamin als quantitatives Fällungsmittel für Chromionen verwenden, wenn man lange stehen läſst. Dimethyl- und Trimethylamin geben sofort quantitative Fällungen. Tetramethylammoniumhydroxyd löst Chromhydroxyd vollständig auf, was seiner Ähnlichkeit mit KOH und NaOH entspricht. Seine Lösungsfähigkeit ist stärker, als die der Natronlauge. (Z. anorg. Ch. **31**. 352—58. 30/6. [23/4.] Chem. Inst. der Univ. Breslau.)

Alexander.

E. Taubert, *Über rotes Quecksilberjodid* (HgJ_2.) Es werden dunkel blutrote Krystalle, die aus Bzl. auskrystallisiert sind, beschrieben. Dieselben bilden drei Typen, nämlich 1. einen prismatischen, aus einfachen Individuen bestehenden und an verzerrte Granatoëder erinnernden, 2. einen tafelartigen, indem sich Durchkreuzungszwillinge nach Zwillingsebene (102) entwickeln und 3. einen nach demselben Gesetz aus Drillingen aufgebauten Typus, bei dem die Krystalle einen tetragonal hemimorphen Habitus erlangen. Bei den Tafeln wurde $a : c = 1 : 0{,}99725$ gemessen. D. 5,916. Ausgezeichnete basale, weniger gute pyramidale Spaltbarkeit. Optische Einaxigkeit, sehr starke negative Doppelbrechung. Dieses Jodid weicht erheblich ab von dem, welches Mitscherlich beschrieb, und Rammelsberg maſs. Von Merck bezogene Krystalle führten übrigens auf das von Rammelsberg ermittelte Axenverhältnis 1 : 1,995. (Centralblatt f. Mineralogie etc. **1902**. 365—68. Jena.)

Hazard.

Henri Moissan, *Über die Darstellung von Tantal im elektrischen Ofen und dessen Eigenschaften.* (Chem. News **85**. 279—80. — C. **1902**. I. 521.) Alexander.

W. N. Hartley, *Zusammensetzung brüchigen Platins.* Der Vf. hat eine Anzahl kleiner Proben von brüchigem Platindraht untersucht, um die Ursache der Brüchigkeit aufzufinden. Da sich eine chemisch-analytische Methode infolge der geringen Mengen (20 mg mittleres Gewicht, das längste Stück 1 mm) verbot, wendete Vf. ein spektroskopisches Verf. an, indem er die Teilchen als Funkenelektroden benutzte

und ihr Funkenspektrum photographisch fixierte. Es wurde so die Abwesenheit (bezw. eine nur äufserst spurenhafte Ggw.) folgender Elemente festgestellt: Zn, Cd, Cu, Ag, Hg, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Te, Ni, Co, Al, Au, Cr, In, Tl, Ir. Auch Fe, das schwierig vom Pt zu trennen ist, wurde nicht gefunden, doch bedurfte es in diesem Falle besonders genauer Messungen, wie auch einer Berücksichtigung des Charakters der Linien, da zwei Pt-Linien (2628,17 und 2625,40) und zwei Fe-Linien (2628,40 und 2625,72) einander sehr nahe liegen; ähnlich verhalten sich 2 Si-Linien, doch liefs sich auch hier die Abwesenheit des Elements feststellen. Als mögliche Verunreinigungen, welche die krystallinische Struktur und Brüchigkeit des Platins bedingen, bleiben bestehen P und C, die spektralanalytisch kaum nachweisbar sind, und die beim Aufarbeiten alten Platins oder beim Schmelzen im elektrischen Ofen in das Metall gelangt sein können. (Philos. Mag. [6] **4**. 84—89. 1/7. [9/4.] Dublin. Royal College of Science.) Böttger.

E. Leidié, *Über die Iridiumdoppelnitrite.* Ein Hydrat des Kaliumiridiumnitrits ist bereits von Gibbs und eine Verb. des Doppelnitrits mit Kaliumiridiumchlorür bereits von Lang aus KNO_2 und Kaliumiridiumchlorid und -chlorür dargestellt worden. Den diesbezüglichen Verss. des Vf.'s zufolge ist auf diese Weise ein reines Kaliumiridiumnitrit nicht zu erhalten. Gibbs hat höchst wahrscheinlich ein Chloronitrit und Lang eine lackartige Verb. des Doppelnitrits mit KCl, die durch ein Chloronitrit gefärbt war, in den Händen gehabt. Vf. ging bei der Darst. der reinen Doppelnitrite vom Iridiumsesquisulfat aus. — *Kaliumiridiumnitrit*, $Ir_2K_6(NO_2)_{12}$, wird durch Versetzen einer 70—80° w. Lsg. von Iridiumsesquioxydhydrat in verd. H_2SO_4 (5—10% Ir enthaltend) mit einem geringen Überschufs von KNO_2, Aufkochen der Lsg., Auslaugen des beim Abkühlen sich abscheidenden Nd. mit sd. W. und Erkaltenlassen der sd. h. filtrierten Lsg. als weifses Pulver, wl. in sd. W., fast unl. in k. W., unl. in konz. KCl-Lsg., erhalten. Konz. h. HCl und H_2SO_4 zers. das Salz in Kaliumiridiumchlorid, bezw. Iridiumsulfat. — *Natriumiridiumnitrit*, $Ir_2Na_6(NO_2)_{12}\cdot 2H_2O$, gewonnen wie das K-Salz oder auch nach dem Verf. von Gibbs, besitzt die ihm von diesem Autor zugeschriebenen Eigenschaften. — *Ammoniumiridiumnitrit*, $Ir_2(NH_4)_6(NO_2)_{12}$, durch Ausfällen der k. Lsg. des Natriumdoppelnitrits mit Ammonsulfat, weifses Pulver, wl. in k. W., unl. in konz. NH_4Cl-Lsg., wird durch längeres Kochen mit W. unter N-Entw. und durch konz. HCl und H_2SO_4 in gleicher Weise wie das K- und Na-Salz zers. — Es gelang dem Vf. nicht, aus den Iridiumchloriden und dem Ba-, Hg- und Ag-Nitrit genau dieselben Verbb. wieder darzustellen, wie sie Gibbs und Lang beschrieben haben. Iridiumsulfat ist hier nicht verwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1582—84. [30/6.*]) Düsterbehn.

M. Vèzes und **L. Wintrebert**, *Über die komplexen Salze des Osmiums: Kaliumosmyloxalat* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1900**. II. 466). Eine dritte Darstellungsweise des *Kaliumosmyloxalats* besteht darin, Osmiumperoxyd mit einer konz. Lsg. von Kaliumbioxalat bei gewöhnlicher Temperatur in einer verschlossenen Flasche zu digerieren. Die Umsetzung:

$$OsO_4 + 4C_2O_4KH = OsO_2(C_2O_4)_2K_2 + C_2O_4K_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

vollzieht sich in der Kälte erst im Laufe einiger Monate. Rascher verläuft die Rk. bei mäfsiger Wärme. Das Kaliumosmyloxalat scheidet sich bei diesem Verf. in grofsen Krystallen ab. — Das Kaliumosmyloxalat krystallisiert im triklinen System (nach Dufet), a : b : c = 0,50044 : 1 : 1,05503. Bei 80° verliert das Salz sein Krystallw., bei 180° beginnt es sich im Vakuum langsam im Sinne der Gleichung:

$$OsO_2(C_2O_4)_2K_2\cdot 2H_2O = OsO + K_2CO_3 + 3CO_2 + 2H_2O$$

zu zers., bei Dunkelrotglut ist diese Zers. eine vollständige. In k. W. ist das Salz

swl., mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit zu, in KCl-haltigem W. ist es auch in der Hitze fast unl. Die wss. Lsg. ist sehr unbeständig und zers. sich langsam in der Kälte, rasch bei 80° gemäfs der Gleichung:

$$OsO_2(C_2O_4)_2K_2 + 2H_2O = OsO_4H_2 + 2C_2O_4HK.$$

Diese Zers. wird durch die Ggw. einer geringen Menge von Kaliumoxalat, noch mehr von freier Oxalsäure oder Kaliumbioxalat verhindert, sie ist also infolge der B. von C_2O_4HK eine begrenzte. Kalilauge beschleunigt die Zers. der Lsg. unter B. von Kaliumosmiat K_2OsO_4. NH_3 bildet, in äquivalenter Menge der Kaliumosmyloxalatlsg. zugesetzt, das Osmyldiammoniumoxalat, $OsO_2(NH_3)_4C_2O_4$, von Gibbs. (Amer. Chem. J. **3**. 238). HCl zers. das Kaliumosmyloxalat, wie bereits l. c. angegeben, unter Entw. von Cl und B. von Kaliumchloroosmiat, $OsCl_6K_2$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 569—78. 20/6.) Düsterbehn.

Organische Chemie.

Karl Schaum u. **Friedrich Schoenbeck**, *Unterkühlung und Krystallisation von Schmelzflüssen polymorpher Stoffe.* Beobachtungen am *Benzophenon* ergaben, dafs dieses keineswegs immer zunächst in der metastabilen, bei 28° schm., monoklinen Modifikation krystallisiert, sondern oft auch schon direkt aus der Schmelze die stabilen, bei 48° schm., rhombischen Krystalle bildet. Die Krystallisation erfolgt meist von bestimmten, als „kritische“ bezeichneten Stellen der Gefäfswand aus. Die Unterkühlung wird durch hohes Erhitzen sehr begünstigt, durch längeres Erhitzen weniger, durch häufiges Schmelzen noch weniger, durch die Anwesenheit von fremden Beimischungen ziemlich stark. Es scheint längeres Erhitzen nicht nur dadurch die Unterkühlung zu begünstigen, dafs es die kritischen Stellen der Gefäfswand zerstört, sondern auch dadurch, dafs es die Eigenschaften des geschmolzenen Benzophenons verändert. Zuweilen findet ein Übergang des Benzophenons in eine amorphe Modifikation statt. Das metastabile monokline Benzophenon, das nach Erhitzung auf 300° krystallisiert, ist zuweilen sehr beständig gegen äufsere Einflüsse u. bildet sich nach dem Umschmelzen immer wieder, ohne dafs die stabile Modifikation auftritt. (Ann. der Physik [4] **8**. 652—62. 17/6. Marburg a. L.) Bodländer.

Marcel Guerbet, *Einwirkung von Methylalkohol auf sein Natriumderivat.* Reiner Methylalkohol verhält sich beim Erhitzen mit seiner Na-Verb. nicht wie die anderen AA. Bei 200° (Rohr) bleibt er unverändert, bei 230—240° zers. er sich unter Zertrümmerung der Röhre. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 584—85. 20/6.) Düsterbehn.

P. Fritzsche, *Zur Alkoholsynthese.* Die von Berthelot (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 862; C. **99**. I. 1018) ausgesprochene Behauptung, dafs die Entdeckung der Synthese des *Alkohols* aus Äthylen und Schwefelsäure nicht Hennel, sondern ihm selber zu verdanken sei (vgl. auch Beilstein, I. Ergänzungsband 72), wird an der Hand der Litteratur widerlegt. Danach hat Hennel bereits in den Jahren 1827 und 1828 die Addition des Äthylens an Schwefelsäure zu saurem Äthylsulfat („*Schwefelweinsäure*“), die B. dieses Prod. aus Ä. und konz. Schwefelsäure, sowie seine Zerlegung zu A. u. Schwefelsäure nachgewiesen (s. Pogg. Ann. **9**. 21; **14**. 282). Berthelot, dem diese Arbeiten bekannt waren, hat die Verss. erst 30 Jahre später durchgeführt. (J. pr. Chem. [2] **65**. 597—600. 12/6.) Rassow.

Marcel Guerbet, *Einwirkung von Äthylalkohol auf Bariumäthylat. Synthese des normalen Butylalkohols.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 578—81. 20/6. — C. **1901**. II. 621.) Düsterbehn.

Marcel Guerbet, *Einwirkung des normalen Propyl- und Butylalkohols auf die entsprechenden Natriumverbindungen. Synthese des Dipropyl- und Dibutylalkohols.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 581—84. 20/6. — C. **1902**. I. 298.) Düsterbehn.

Berthold König, *Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Aldol aus Isobutyr- u. Formaldehyd.* Läfst man 1 Mol. Hydrazinhydrat auf 2 Mol. des durch Kondensation von Isobutyr- u. Formaldehyd entstehenden *2,2-Dimethyl-3-oxypropionaldehyds* einwirken, so resultiert nach der Gleichung:

$$2(CH_3)_2C(CH_2OH)\cdot CHO + NH_2\cdot NH_2 = 2H_2O + [(CH_3)_2C(CH_2OH)\cdot CH:N\cdot]_2$$

Dimethyloxypropionaldazin (Bisoxytertiärbutylazimethylen), farblose Drusen, F. 151°, sll. in A., Ä., Bzl., l. in W., wl. in PAe. Die Verb. ist nicht destillierbar, da sie sich vor der Siedetemperatur zers.; sie besitzt einen eigenartigen, schwachen Geruch, färbt auch in sehr verd. salzsaurer Lsg. Holzstoff intensiv gelb u. giebt mit $KMnO_4$ eine rubinrote Färbung. Durch verd. H_2SO_4 oder HCl, und zwar durch wss. Salzsäure sowohl, wie auch durch gasförmige in alkoh. oder Benzollsg., wird die Verb. wieder in Hydrazinsalz und Dimethyloxypropionaldehyd aufgespalten, wodurch ihre Konstitution als Aldazin sichergestellt ist. — Verss., das Aldazin in ein Pyrazolinderivat umzulagern, sind noch nicht abgeschlossen; unter der Einw. von geschm. Maleïnsäure bei 130° bildet sich eine gelbe, maleïnsaure Verb. vom F. 121°, die wahrscheinlich aus 1 Mol. Pyrazolin und 1 Mol. Maleïnsäure besteht. (Monatshefte f. Chemie **23**. 469—78. 26/6. [17/4.*] Wien. Lab. von Lieben.) Henle.

Carl Goldschmidt, *Reaktionen mit Formaldehyd.* Vf. hat (Chem.-Ztg. **24**. 284; C. **1900**. I. 1015) die B. von $C_6H_5NCH_3\cdot CH_2Cl$ aus Monomethylanilin, Formaldehyd und Salzsäure beschrieben, aus welchem NaOH eine Base abscheidet. Bei mehrtägigem Stehen von Formaldehyd, HCl und Monoäthylanilin entsteht ein homologer Körper $C_6H_5NC_2H_5\cdot CH_2Cl$, F. über 250°, l. in h. W. Die durch NaOH ausscheidbare Base ist l. in Chlf., durch Ä. fällbar.

Aus 2 Teilen Acetylphenylhydrazin, HCl und 3 Teilen Formaldehyd erhielt Vf. einen gelblichen, hochschmelzenden, in den üblichen Solvenzien unlöslichen Körper $(NHC_2H_3OC_6H_5N)_2>CHCH_2OCH_3$, der sich als reduzierendes Mittel gegen Psoriasis eignet.

Behandelt man Resacetophenon zwei Stunden lang mit Formaldehyd und HCl und kocht das Reaktionsprod. mit Xylol aus, so hinterbleibt ein in Xylol unl. Körper, l. in Chlf., durch Ä. fällbar. Aus dem Xylol scheidet sich ein weifser, krystallinischer Körper ab, F. 245—250°, l. in Alkalien. Es scheint CH_2OH in den Kern getreten zu sein, und ein A. sich gebildet zu haben. (Chem.-Ztg. **26**. 606. 2/7. Genf.) Woy.

C. Neuberg und **F. Blumenthal**, *Über die Bildung von Isovaleraldehyd und Aceton aus Gelatine.* Vff. haben in einer früheren Mitteilung (Dtsch. med. Wchschr. **27**. 6; C. **1901**. I. 788) nachgewiesen, dafs bei der Oxydation von Gelatine mit H_2O_2 und Eisen-(Kupfer- oder Mangan-)salzen bei Bruttemperatur Aceton gebildet wird; Orgler (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 583; C. **1902**. I. 531) hat später die gleiche Beobachtung an krystallisiertem Ovalbumin gemacht. Die B. von Aceton tritt jedoch nur bei Anwendung des gewöhnlichen, säurehaltigen H_2O_2 auf; reines 3—30%iges H_2O_2 und mit $MgCO_3$ neutralisiertes gewöhnliches H_2O_2 sind durchaus unwirksam. Wahrscheinlich ist also zunächst eine hydrolytische Spaltung der Gelatine nötig, und entsteht das Aceton erst sekundär aus Abbauprodd. der letzteren. Neben dem Aceton bildet sich bei dem erwähnten Oxydationsverfahren auch Isovaleraldehyd. Zur Darst. des letzteren wurden die Oxydationsfl. destilliert und die mit $BaCO_3$ neutralisierten und mit NaCl gesättigten Destillate mit Ä. ausgeschüttelt. Aus dem Rückstande der äth. Lsg. wurde der Aldehyd als Thiosemicarbazon-Silber-

verb. gefällt; diese Verb. lieferte bei vorsichtiger Zerlegung mit HCl ein Thiosemicarbazon, $C_6H_{13}N_3S$, welches aus körnigen, weifsen Krystallen vom F. 52—53° bestand. Die Substanz war optisch inaktiv, sll. in Methylalkohol, A. und Aceton, l. in w. Ä., w. Bzl. und w. Lg., unl. in W. Dafs es sich hier um das Thiosemicarbazon des Isovaleraldehyds handelte, ergab der Vergleich mit den bisher unbekannten synthetischen Valeraldehydthiosemicarbazonen. — *n-Valeraldehydthiosemicarbazon*, $C_4H_9 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. B. aus 3 g n-Valeraldehyd und 3,3 g Thiosemicarbazid bei zweitägigem Stehen in wss.-alkoh. Lsg. Ausbeute fast quantitativ. F. 65°. Ll. in Methylalkohol, A. und Aceton, l. in Toluol, Lg., Bzl. und CS_2, unl. in k. W. — *i-Valeraldehydthiosemicarbazon*, $(CH_3)_2 \cdot C_2H_3 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. B. aus i-Valeraldehyd und Thiosemicarbazon wie oben. Krystallisiert sehr schwer, wird aber durch ein wenig von der aus Gelatine erhaltenen Verb. schnell zur Krystallisation angeregt. F. 52—53°. Silbersalz: $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot N : C(SAg) \cdot NH_2$.

Von den Spaltungsprodd. der Gelatine ist es wahrscheinlich das *Leucin* (α-Aminoisobutylessigsäure), welches bei der Oxydation den i-Valeraldehyd liefert:

$$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \longrightarrow (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHO.$$

Diese B. ist analog dem bei dem gleichen Verf. erfolgenden Übergang von Gluconsäure in Arabinose (Ruff). Das Aceton stammt möglicherweise gleichfalls aus Leucin oder Leucinderivv. mit der Atomgruppe $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}C$: Die Entstehung der beiden Substanzen aus Amino- und Oxysäuren soll noch eingehender untersucht werden. Jedenfalls hat die oxydative Acetonb. aus Eiweifsstoffen physiologisches Interesse, da auch im Organismus nicht blofs aus Fetten, sondern auch aus Proteïnsubstanzen Aceton produziert werden dürfte. (Beitr. zur chem. Physiol. und Pathol. **2**. 238 bis 250. 13/6. Berlin. Chem. Lab. des Pathol. Inst. und I. med. Klinik). Burian.

Marcel Guerbet, *Über die Laktate von Quecksilber.* Während Engelhardt u. Maddrel ein Laktat $(C_3H_5O_3)_2Hg_2 + 2H_2O$ und ein bas. Laktat $(C_3H_5O_3)_2Hg \cdot HgO$, ersteres in W. l., letzteres unl., beschreiben, erhielt Brüning nach derselben Vorschrift nur das in W. l. Laktat von der Zus. $(C_3H_5O_3)_2Hg_2$. Diesen Widerspruch suchte Vf. aufzuklären. Dabei stellte es sich heraus, dafs die drei aufgeführten Salze keine bestimmten Verbb. vorstellen, sondern Mischungen sind. Wenn man eine mit ihrem doppelten Volum W. verd. Milchsäure behufs Zers. der in ihr enthaltenen Anhydride 1½ Stdn. lang kocht u. die heifse S. mit so viel gefälltem HgO versetzt, als gel. wird, so erhält man beim Erkalten der Fl. Nädelchen von *Merkurolaktat* u. von der Zus. $(C_3H_5O_3)_2Hg_2 + H_2O$; das Salz ist nicht völlig l. in W., es zers. sich in der wss. Lsg. unter Abscheidung eines weifsen, darauf grau werdenden Pulvers. Wird die wss. Mischung erwärmt, so scheidet sich Hg ab; das in k. W. gelöst Gebliebene besteht aus einem Gemenge von Merkuro- mit wenig Merkurilaktat. Da das Salz in Milchsäure enthaltendem W. l. ist, so ist es wahrscheinlich, dafs W. allein das Merkurolaktat unter Freimachen von Milchsäure zerlegt, und dafs nur die letztere es ist, welche einen Teil davon in Lsg. hält, während basisches Laktat sich abscheidet. Der Nd. zers. sich dann weiter in l. Merkurilaktat und Hg.

Merkurilaktat, $(C_3H_5O_3)_2Hg$, erhält man durch Lösen eines Überschusses von gelbem HgO in einer 1½ Stdn. lang gekochten, dann gut abgekühlten Lsg. von Milchsäure in ihrem zehnfachen Wasservolum. Die filtrierte und über H_2SO_4 konz. Fl. scheidet die farblosen, prismatischen Nädelchen obigen Salzes ab. Die wss. Lsg. zers. sich beim Kochen, indem nach u. nach das Merkurosalz sich bildet, was man an der Entstehung eines Nd. von Hg_2Cl_2 nach Zusatz von HCl erkennt. Gleichzeitig entwickelt sich CO_2 u. Aldehyd, sowie freie Milchsäure nach der Gleichung:

$$2(C_3H_5O_3)_2Hg = (C_3H_5O_3)_2Hg_2 + C_2H_4O + CO_2 + C_3H_6O_3.$$

Das einzige l. Laktat des Hg, welches in das Arzneibuch aufgenommen werden mufs, ist das eben beschriebene Merkurilaktat. Die im Handel befindliche Verb., welche als Quecksilberlaktat geht, ist ein Gemenge von Merkurolaktat mit etwas Merkurilaktat. Es ist fast unl. in W., welches Dissociation des Salzes herbeiführt. (J. Pharm. Chim. [6] **16**. 5—11. 1/7. [4/6.].) Proskauer.

E. Lambling, *Einwirkung des Phenylisocyanats auf die Ester einiger Oxysäuren.* (II.) (Vgl. S. 34.) *Phenylurethan des α-Oxybuttersäureäthylesters*, rotbraunes, nicht unzers. sd. Öl, erhalten durch 45 Min. langes Erhitzen von 35 g Ester mit 30 g Phenylisocyanat im Ölbade auf 135—140°. — *α-Oxybuttersäurephenylurethan*, $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO(CONH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, mkr. Prismen aus Ä.-PAe., F. 116,5—117,5° unter Aufschäumen (Anhydridbildung), ll. in A. und Ä., l. in Bzl. und Chlf., wird durch W. bei 150—160° (Rohr) in CO_2 und α-Oxybuttersaureanilid gespalten. Durch Kochen mit W. geht die S. in das *Laktam des α-Oxybuttersäurephenylurethans*, $C_{11}H_{11}O_3N$ (I.), mkr. Nadeln, F. 88°, swl. in k., leichter in h. W. unter teilweiser Rückbildung der S., l. in A., Ä., Bzl. u. Chlf., über. — *Phenylurethan des n. α-Oxyvaleriansäureäthylesters*, Öl, erhalten durch mehrstündiges Erhitzen der

I.	II.	III.
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO$	$(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot O \cdot CO$
$CO — N \cdot C_6H_5$	$CO — N \cdot C_6H_5$	$CO — N \cdot C_6H_5$

äquimolekularen Mengen Ester u. Phenylisocyanat auf dem Wasserbade. — *α-Oxyvaleriansäurephenylurethan*, $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO(CONH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, Prismen, F. 78°, verliert bei 100° W. unter Anhydridbildung, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in PAe., geht durch Kochen mit Natronlauge, zum Teil auch schon durch sd. W. in das *α-Oxyvaleriansäureanilid*, $C_{11}H_{15}O_2N$, Blättchen, F. 89—90°, l. in sd. W., A., Ä., Bzl. und Chlf., über. Das gleiche Anilid entsteht auch als Nebenprod. beim Verseifen des Esters und durch vierstündiges Erhitzen gleicher Moleküle Anilin und S. auf 150°. Beim Kochen des α-Oxyvaleriansäurephenylurethans mit W. entsteht neben dem *Laktam*, $C_{12}H_{13}O_3N$ (II.), Prismen, F. 95—96°, swl. in sd. W. unter teilweiser Rückbildung der S., l. in A., Ä., Bzl. und Chlf., wl. in PAe., wie bereits erwähnt, das Anilid, das aber in der sd. Reaktionsfl. gel. bleibt und durch Abgiefsen derselben vom Laktam getrennt werden kann. — *Phenylurethan des α-Oxyisovaleriansäureäthylesters*, nicht völlig rein zu erhaltende, aus mkr. Nadeln bestehende Krystallmasse, gewonnen durch zweistündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von Ester und Phenylisocyanat auf dem Wasserbade. — *α-Oxyisovaleriansäurephenylurethan*, $C_{12}H_{15}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CHO(CONH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, mikr. prismatische Nadeln, F. 111—112° unter Aufschäumen (Anhydridbildung), verhält sich im übrigen wie das α-Oxyvaleriansäurederivat. — *α-Oxyvaleriansäureanilid*, $C_{11}H_{15}O_2N$. B. wie beim vorhergehenden Anilid, mkr. Oktaëder, F. 133°. — Das *Laktam des α-Oxyisovaleriansäurephenylurethans*, $C_{12}H_{13}O_3N$ (III.), Nadeln, F. 66—67°, l. in A., Ä. und Bzl., wl. in k., leichter in h. W. unter teilweiser Rückbildung der S., wird wegen der bereits beim α-Oxyvaleriansäurederivat erwähnten Schwierigkeiten durch monatelanges Digerieren des Urethans mit k. W. dargestellt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 606—12. 20/6. Lille. Organ.-chem. u. physiol. Lab. d. med. Fakultät.) Düsterbehn.

Henry C. Myers, *Die Substitution von Chlor durch Wasserstoff in Trichlormethylparakonsäure.* II. Weitere Unterss. des Vf.'s über die Reduktion der Trichlormethylparakonsäure (vergl. J. Chem. Soc. London **71**. 614; C. **97**. II. 184) ergaben, dafs sich Trichlormethylparakonsäure durch Natriumamalgam bei Ggw. von Säuren leichter, als durch Zinkstaub, u. fast quantitativ in Dichlormethylparakonsäure überführen läfst. Bei lang andauernder Einw. von Natriumamalgam werden drei wohl

definierte SS. gebildet, und zwar **Dichlormethylparakonsäure**, **Monochlordiparakonsäure** und eine *neue Säure* $C_9H_{12}O_2$, F. 126—127°. Die Reduktion der Dichlormethylparakonsäure zur Monochlordiparakonsäure verläuft nach der l. c. aufgestellten Gleichung. Die Säure F. 126° ist sehr unbeständig und konnte deshalb nicht genauer untersucht werden.

Da die Reduktion der Trichlormethylparakonsäure nicht zur Methylparakonsäure führt, will Vf. versuchen, durch Kondensation von Monochloraldehyd u. Bernsteinsäure entsprechend der Gleichung:

$$CH_2Cl \cdot CHO + HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH = \begin{array}{l} CH_2Cl \cdot CH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \\ \qquad\quad\; O \text{————————} CO \end{array}$$

zur Monochlormethylparakonsäure zu gelangen und diese zur Methylparakonsäure zu reduzieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 525—28. Juni. [22/2.] Univ. of California.) ALEXANDER.

Sylvestro Zinno, *Über die Synthese der Weinsäure in wissenschaftlicher und industrieller Hinsicht.* Unterwirft man *Bernsteinsäure*, bezw. deren K-Salz, der Einw. von H_2O_2, so wird erstere nach der Gleichung:

$$C_4H_6O_4 + 2H_2O_2 = C_4H_6O_6 + 2H_2O$$

zu gewöhnlicher Rechtsweinsäure oxydiert; man mischt eine konz. Lsg. von Bernsteinsäure oder Monokaliumsuccinat mit überschüssigem 10%ig. H_2O_2, überläfst das Gemisch im geschlossenen Rohr unter häufigem Durchschütteln 2—3 Tage sich selbst, konz. auf dem Wasserbade u. läfst auskrystallisieren. Eine ähnliche Synthese läfst sich erzielen durch Erwärmen von Ca-Succinat mit Chlorkalk; die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$Ca(OCl)_2 + Ca \cdot C_4H_4O_4 = CaCl_2 + Ca \cdot C_4H_4O_6.$$

Auch *Linksäpfelsäure* läfst sich durch Oxydation mit H_2O_2 in Weinsäure überführen:

$$C_4H_6O_5 + H_2O_2 = H_2O + C_4H_6O_6,$$

wenn man konz. Lsgg. von Äpfelsäure und H_2O_2 im Rohr oder im Autoklaven auf 120° erwärmt. — Während die angeführten drei Synthesen lediglich theoretisches Interesse besitzen, läfst sich durch Einleiten von CO_2 in eine gesättigte Lsg. von glycerinsaurem Kalium unter einem Druck von 3 Atmosphären eine Synthese der Weinsäure bewirken, die vermutlich von industrieller Bedeutung sein wird. Die sich abspielende Rk. ist die folgende:

$$C_3H_5O_4K + CO_2 = KHC_4H_4O_6;$$

die erforderliche Glycerinsäure läfst sich leicht durch Kochen von Glycerin, das mit Salpetersäure schwach angesäuert wird, u. PbO_2 oder Pb_3O_4 gewinnen. (Mon. scient. [4] **16**. II. 493—95. Juli. Neapel. Istituto d'Incoraggiamento.) HENLE.

G. Chavanne, *Acylderivate der Isobrenzschleimsäure: Isopyromucylacetat, -benzoat, -pyromucat.* Um die Gegenwart einer Phenol- oder Enolfunktion in der Isobrenzschleimsäure des weiteren sicher zu stellen (S. 263), hat Vf. Säurechloride auf diese S. einwirken lassen und so das Acetat, Benzoat und Pyromucat dargestellt. — *Isopyromucylacetat*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_5H_3O_2$, aus gleichen Mol. S. und Acetylchlorid bei 40—50°, Öl, Kp_{20}. 152°, erstarrt beim Abkühlen zu grofsen Krystallen vom F. 28°, ll. in den organischen Lösungsmitteln, swl. in W., zeigt die charakteristische grüne Färbung der Isobrenzschleimsäure mit $FeCl_3$ nicht mehr, ist Phenolphtaleïn gegenüber neutral und wird durch Sodalsg. noch leichter verseift, als das Phenylacetat. Durch A. und HCl, Phenylhydrazin und Anilin wird es wie das Phenylacetat zers. Das Acetat bildet sich ebenfalls bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf die S., nicht

aber beim Einleiten von HCl-Gas in ein Eg.-S.-Gemisch. — *Isopyromucylbenzoat*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_5H_3O_2$, aus gleichen Mol. S. und Benzoylchlorid bei 100°, farblose Prismen, F. 85°, sd. im Vakuum nicht unzers., verhält sich im übrigen wie das Acetat, wird jedoch durch Sodalsg. nur langsam in der Hitze verseift. — *Isopyromucylpyromucoat*, $C_4H_3O \cdot CO \cdot O \cdot C_5H_3O_2$, durch dreistündiges Erhitzen gleicher Mol. S. und Brenzschleimsäurechlorid auf 150°, feine Nadeln, F. 99°, verhält sich wie das Acetat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1511—12. [23/6.*].) DÜSTERBEHN.

E. von Meyer, *Beiträge zur Kenntnis des Acetessigesters und seiner Abkömmlinge.* 1. **Alfr. Friessner**, *Zur Entstehung des Acetessigesters.* Es existieren bisher keine genauen Angaben über die bei der B. des *Acetessigesters* durch Natrium entstehenden Wasserstoffquantitäten (s. LADENBURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**. 305). Bei Verss. des Vf.'s ergab sich, dafs nur 32—37 % der theoretisch berechneten Menge Wasserstoff wirklich entwickelt werden, entsprechend einer B. von 34—40 % der theoretischen Ausbeute von Acetessigester. Da die Vermutung ausgesprochen ist, dafs der zu Nebenrkk. verbrauchte Wasserstoff die Ausbeute an Acetessigester herabdrückt, stellte Vf. auch diejenigen Quantitäten Acetessigester fest, die aus Essigester und trockenem Natriumäthylat erhalten werden. Hierbei zeigte sich, dafs die relativ besten Ausbeuten gewonnen werden bei Anwendung der von der Gleichung:

$$2CH_3 \cdot CO_2C_2H_5 + C_2H_5ONa = CH_3C(ONa):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2C_2H_6O$$

geforderten Mengen und beim Erhitzen auf dem Wasserbade; bei Zimmertemperatur oder bei 140° oder in Ggw. von etwas Ätznatron verschlechtert sich die Ausbeute erheblich. Da aber auch im günstigten Fall nur 31 % der Theorie an Natracetessigester erhalten werden, vermutet Vf., dafs folgende umkehrbare Rkk. verlaufen:

$$CH_3 \cdot CO_2C_2H_5 + C_2H_5ONa \rightleftarrows CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot ONa$$

$$CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot ONa + CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \rightleftarrows CH_3 \cdot C(ONa): CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2C_2H_6O.$$

Eine Berechnung der Konstanten dieser Gleichgewichtszustände ist aber so lange unmöglich, als es nicht gelingt, das hypothetische Estersalz, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot ONa$, zu fassen. (J. pr. Chem. [2] **65**. 528—29. 30/5. Dresden. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) RASSOW.

E. von Meyer, *Beiträge zur Kenntnis des Acetessigesters und seiner Abkömmlinge.* 2. **Th. von Findeisen**, *Einwirkung von p-Toluolsulfonchlorid auf Natriumacetessigester.* MICHAEL hat zuerst beobachtet (J. pr. Chem. [2] **37**. 486), dafs bei der Rk. zwischen Natracetessigester und den Chloriden negativer Radikale wesentliche Mengen von β-Oxycrotonsäurederivaten entstehen, und hat diese B. durch Anlagerung der Halogenverbb. an den Natracetessigester und nachfolgende Abspaltung von Chlornatrium erklärt; von der relativen Positivität und Negativität der mit dem Chlor verbundenen Radikale hängt der quantitative Verlauf der Rk. ab. Bei Einw. des *p-Toluolsulfonchlorids*, eines Chlorids eines sehr stark negativen Radikales auf Natracetessigester beobachtete Vf., dafs zwei verschiedene Rkk. nebeneinder verlaufen. Ein Teil Natracetessigesters liefert unter NaCl-Abscheidung p-Toluolsulfonacetessigester (wahrscheinlich das O-Derivat), der dann Natrium aus Natracetessigester aufnimmt; bei Zerlegung der Prodd. mit W. zerfällt dies labile Natriumsalz unter B. von *p-toluolsulfonsaurem* Natrium und *Acetessigester:*

$$\text{I. } CH_3 \cdot C(ONa):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_7H_7SO_2Cl = NaCl + CH_3 \cdot C(OSO_2 \cdot C_7H_7):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

$$\text{II. } CH_3 \cdot C(O \cdot SO_2 \cdot C_7H_7):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + CH_3 \cdot C(ONa):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = CH_3 \cdot C(O \cdot SO_2 \cdot C_7H_7):CNa \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

III. $CH_3\cdot C(O\cdot SO_2\cdot C_7H_7):CNa\cdot CO_2C_2H_5 + H_2O =$
$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + C_7H_7\cdot SO_2Na.$

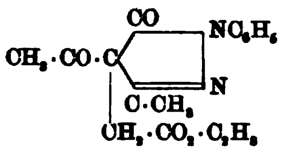
Ein anderer Teil des Natracetessigesters (etwa die Hälfte) addiert p-Toluolsulfonchlorid, so daſs Chlor an das α- und der Toluolsulfonrest an das β-Kohlenstoffatom geht; das Additionsprod. zerfällt dann weiter in *p-toluolsulfinsaures Natrium* und *α-Chloracetessigester:*

IV. $CH_3\cdot C(ONa):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + C_7H_7SO_2Cl =$
$CH_3\cdot C(ONa)(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$

V. $CH_3\cdot C(ONa)(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5 =$
$CH_3\cdot CO\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + C_7H_7\cdot SO_2Na.$

Sämtliche Prodd. dieser Rkk., die Natriumsalze der p-Toluolsulfonsäure und p-Toluolsulfinsäure, Chlornatrium, Acetessigester und α-Chloracetessigester wurden nachgewiesen. (J. pr. Chem. [2] **65**. 529—32. 30/5. Dresden. Organ. d. Techn. Hochschule.) RASSOW.

E. von Meyer, *Beiträge zur Kenntnis des Acetessigesters und seiner Abkömmlinge.* 3. **Alfr. Friessner**, *Über einen neuen Diacetylbernsteinsäureester.* Eine mit dem bekannten Diacetbernsteinsäureester isomere Verb. wird bei der Rk. zwischen *Monoacetylbernsteinsäureester* u. Acetylchlorid gewonnen. *as-Diacetylbernsteinsäurediäthylester*, $C_{12}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot CO)_2:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Darst. äquivalente Mengen Acetylbernsteinsäureester, Natrium u. Acetylchlorid werden in Ä. gekocht. Schwach gelbliches Öl. Kp. 275°. — *Pyrazolonderivat*, $C_{18}H_{18}O_4N_2$ = nebenstehende Formel. Darstellung durch Erwärmen molekularer Mengen as-Diacetbernsteinsäureester und Phenylhydrazin. Weiſse Krystalle aus Ligroin. F. 79°. (J. pr. Chem. [2] **65**. 532—33. 30/5. Dresden. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) RASSOW.



Fr. March, *Einwirkung der Monohalogenester und -ketone auf Natriumaceton.* Einw. der Monochloressigester auf Acetylacetonnatrium. (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1900**. I. 1204; **1901**. I. 882.) Nachzutragen ist folgendes: *β,β-Diacetylpropionsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_4$, nahezu farblose Fl., Kp_{24}. 144—146°, D^{16}. 1,093. Cu-Verb., $(C_9H_{13}O_4)_2Cu$, F. 179° unter Zers., l. in Chlf., unl. in W., A. und Ä. Ni-Verb., $(C_9H_{13}O_4)_2Ni$, hellgrüner Nd., unl. in Ä., swl. in W., wl. in Chlf., zers. sich vor seinem F. — Bei der Einw. von CH_3J auf den Diacetylpropionsäureäthylester in Ggw. von Na-Äthylat entstehen Essigäther und *β-Methyllävulinsäureester*, gelbe Fl., Kp. 204—206°, Kp_{30}. 110°, bei der Einw. von Na-Äthylat allein *Lävulinsäureäthylester* in theoretischer Ausbeute. — *Phenyl-1-dimethyl-3,5-pyrazolessigsäure-4*, $C_{13}H_{14}O_2N_2$, durch Verseifen des l. c. beschriebenen Äthylesters, farblose Krystalle, F. 140—141°, ll. in A., wl. in Ä., unl. in PAe. Cu-Salz, $(C_{13}H_{13}O_2N_2)_2Cu$, violetter Nd., F. 222°, unl. in W. — Na-Salz der *3,5-Dimethyl-1,2-oxazol-4-äthansäure*, $C_7H_8O_3N\cdot Na$, sehr zerflieſsliche Krystalle aus A., F. 275 bis 276° unter Zers. — K-Salz, $C_7H_8O_3N\cdot K + C_2H_5OH$, farblose Krystalle aus absol. A., F. 66—67°. Cu-Salz, $(C_7H_8O_3N)_2Cu$, zers. sich bei 250°. — Der *β,β-Diacetylpropionsäuremethylester* liefert bei der Einw. von Phenylhydrazin in analoger Weise wie der Äthylester *Phenyl-1-dimethyl-3,5-pyrazolessigsäuremethylester-4*, $C_{14}H_{16}O_2N_2$ (I.), farblose Prismen, F. 65°, unl. in W., l. in Methylalkohol, A. u. Ä.

Einw. des α-Brompropionsäureesters auf Acetylacetonnatrium. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1902**. I. 457.) Nachzutragen ist folgendes: Durch Einw. von Phenylhydrazin auf *α-Methyl-β,β-diacetylpropionsäure-*

äthylester entsteht ein nicht weiter zu reinigendes Öl, welches durch alkoh. Kalilauge zu *1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-methylessigsäure*, $C_{14}H_{16}O_2N_2$ (II.), F. 129—130°,

$$\text{I. } C_6H_5\cdot N\!<\!\begin{matrix} N\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ C(CH_3):\dot{C}\cdot CH_2\cdot COOCH_3 \end{matrix} \qquad \text{II. } C_6H_5\cdot N\!<\!\begin{matrix} N\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ C(CH_3):\dot{C}\cdot CH(CH_3)\cdot COOH \end{matrix}$$

ll. in A., zl. in sd. Ä., verseift wird. — Das *Disemicarbazon des α-Methyldiacetylpropionsäureäthylesters* krystallisiert aus Essigäther in farbl. Krystallen vom F. 207 bis 208° mit $^1/_2$ Mol. Krystallessigäther, $C_{12}H_{22}O_4N_6 + {}^1/_2CH_3\cdot COOC_2H_5$, l. in Eg. und Essigäther, unl. in den übrigen Lösungsmitteln.

Einw. der β-Chlorpropionsäureester auf Acetylacetonnatrium. (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1902**. I. 457.) Nachzutragen ist folgendes: *γ,γ-Diacetylbuttersäuremethylester*, $C_9H_{14}O_4 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOCH_3$, hellgelbes Öl, Kp_{34}. 160—161°, Kp_{16}. 153—155°, D^0. 1,116, mischbar mit A. und Ä., unl. in W., wird durch $FeCl_3$ intensiv rot gefärbt. — Cu-Verb., $(C_9H_{13}O_4)_2Cu$, hellgrauer Nd., F. 220°, unl. in W., A., Ä., ll. in Chlf. — *γ,γ-Diacetylbuttersäureäthylester*, $C_{10}H_{16}O_4$, D^0. 1,086, wird durch Alkalien analog dem β,β-Diacetylpropionsäureester in Essigsäure u. *γ-Acetylbuttersäure* verseift u. liefert bei der Einw. von CH_3J in Ggw. von Na-Äthylat *γ-Acetyl-γ-methylbuttersäureäthylester*, $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)CH_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, blafsgelbes Öl, Kp_{22}. 117—118°, D^0. 1,004, welches beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge in *γ-Acetyl-γ-methylbuttersäure*, Fl., Kp_{22}. 168—169°, D^0. 1,114, übergeht. F. des nicht völlig reinen *Semicarbazons* dieser S., $C_8H_{15}O_3N_3$, 152—158°. — Phenylhydrazin reagiert mit dem γ,γ-Diacetylbuttersäureäthylester unter B. eines roten Öles, welches bei der Verseifung *1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-propionsäure*, $C_{14}H_{16}O_2N_2$ (III.), farblose Nadeln, F. 134—135°,

$$\text{III. } C_6H_5\cdot N\!<\!\begin{matrix} N\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ C(CH_3):\dot{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \end{matrix} \qquad \text{IV. } O\!<\!\begin{matrix} N\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ C(CH_3):\dot{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 \end{matrix}$$

unl. in W. und PAe., l. in A. und Ä., liefert. — Bei Einw. von Hydroxylamin auf γ,γ-Diacetylbuttersäureäthylester entsteht wie beim α-Methyl-β,β-diacetylpropionsäureester entweder das Oxazol oder das Dioxim. *3,5-Dimethyloxazol-4-propionsäureäthylester*, $C_{10}H_{15}O_3N$ (IV.), Fl., Kp_{22}. 157—158°. *3,5-Dimethyloxazol-4-propionsäure*, $C_8H_{11}O_3N$, Krystalle, F. 109—110°, fast unl. in W., ll. in sd. A., zl. in Ä., unl. in PAe. *γ,γ-Diacetylbuttersäuredioxim*, $C_{10}H_{18}O_4N_2$, farblose Prismen, F. 108 bis 110°, l. in Ä. und A., unl. in W. u. PAe. — Aus Semicarbazid u. γ,γ-Diacetylbuttersäureäthylester entsteht, auch wenn ersteres im Überschufs vorhanden ist, nur

$$\text{V. } NH_2CO\cdot N\!<\!\begin{matrix} N\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ C(CH_3):\dot{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 \end{matrix}$$

3,5-Dimethylpyrazol-4-propionsäureäthylester-1-carbonamid, $C_{11}H_{17}O_3N_3$ (V.), krystallinischer Nd., F. 114—115°, unl. in Ä. u. A., l. in Essigäther.

Mit Bromisobuttersäureester reagiert das Acetylacetonnatrium analog der Na-Verb. des Acetessigesters (Tate, Diss. Würzburg. 1880) nicht, bezw. nicht im erwarteten Sinne.

Einw. von Monochloraceton auf Acetylacetonnatrium. Das Reaktionsprod. lieferte bei der Rektifikation im Vakuum eine Fraktion vom Kp_{45}. 100—120° und eine solche vom Kp_{45}. 120—160°. Aus der letzteren liefs sich durch Cu-Acetat die Cu-Verb. des Acetonylacetylacetons, $(C_8H_{11}O_3)_2Cu$, stahlgraue Nadeln aus Chlf., F. 267—268°, unl. in W., Ä. u. k. A, wl. in sd. A., l. in Chlf., abscheiden. Durch Zers. dieser Cu-Verb. mit HCl und Fraktionieren des Reaktionsprod. im Vakuum liefs sich eine gewisse Menge des *Acetonylacetylacetons*, $C_8H_{12}O_3 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, an der Luft und am Licht sich bräunende Fl., Kp_{25}. 156°, zers. sich zum Teil bei der Dest., gewinnen. Das wahrscheinlich gleichzeitig entstehende

Acetyldimethylfurfuran konnte nicht isoliert werden. Ein Semicarbazon, dessen Zus. annähernd der Formel $C_9H_{13}O_2N_3$ entsprach, schm. bei 203—204°.

Einw. des Bromacetophenons auf Acetylacetonnatrium. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1901**. II. 413 u. **1902**. I. 1164.) Nachzutragen ist folgendes: *Phenyl-1-acetyl-3-methyl-4-furfuran*, $C_{13}H_{12}O_2$, Kp_{30}. 187—188°. — *Amid*, $C_{13}H_{13}O_2N$, durch Umlagerung aus dem isomeren Oxim, F. 147—148°. (Ann. Chim. Phys. [7] **26**. 295—366. Juli.) DÜSTERBEHN.

A. Vila und **E. Vallée**, *Mechanismus der Synthese des Leucins.* Vor kurzem haben ÉTARD u. VILA (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 122; C. **1902**. I. 412) die Synthese eines isomeren Leucins beschrieben. Vff. geben in der vorliegenden Abhandlung genaue Vorschriften für die Darst. des zu dieser Synthese nötigen Valeralammoniaks und zu dessen Überführung in das basische Nitril. Zur Darst. des *Valeralammoniaks*, $C_5H_{13}ON \cdot 6H_2O$, nimmt man auf 10 ccm (8 g) Valeral vom Kp. 92,5° 300 ccm NH_3 (D. 0,950) und 100 ccm W. und läßt das Gemisch etwa 8 Tage in einer gut verschlossenen Flasche stehen; nach dieser Zeit sind 50°/₀ Valeral in die Ammoniakverb. übergegangen. Am besten nimmt man etwa 30 g Valeral auf einmal in Arbeit; die Verb. scheidet sich dann (im Laufe mehrerer Wochen) in körnigen, leicht auswaschbaren MM. ab. — Werden 100 g des Valeralammoniaks mit 30 g 50°/₀ig. Blausäure zusammengebracht, so trennt sich die M. nach einigen Minuten in zwei Schichten, von denen die ölige, fast farblose Schicht beim Trocknen über $CaCl_2$ oder beim Waschen mit 5°/₀ig. HCl in eine aus Nadeln bestehende Krystallm. übergeht, die aus PAe. umkrystallisiert wird. Seidenglänzende Nadeln von der Zus. $C_{12}H_{21}N_3$, F. 58°, sd. unzers. im Vakuum, unl. in W., ll. in A. und PAe., liefern beim Einleiten von HCl in die äth. Lsg. ein Chlorhydrat vom F. 86°, körniger, weißer Nd., unl. in W. und Ä., l. in A. Die B. des *Nitrils* verläuft nach folgender Gleichung:

$$2C_5H_{13}ON \cdot 6H_2O + 3CNH = C_{12}H_{21}N_3 + CH(NH_4) + aq.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1594—97. [30/6.*].) DÜSTERBEHN.

C. Chabrié u. **R. Jacob**, *Untersuchung über die Einwirkung des Selenylchlorids auf Erythrit.* Durch Erhitzen von 5 g Erythrit mit 10 g $SeOCl_2$ bis auf 178° erhielten Vff. unter Abspaltung von W. und Entw. von HCl eine *Verbindung* in Form feiner, farbloser Nadeln von der Zus. $C_4H_6O_4Se$, die bei 150° erweichten und bei 155° schm. Aus der Mutterlauge schieden sich später farblose Prismen ab. Um zu entscheiden, ob die Wasserabspaltung zwischen den beiden primären oder sekundären Alkoholgruppen vor sich gegangen sei, behandelten Vff. einerseits Glykol, andererseits Inosit in der gleichen Weise mit $SeOCl_2$. Da wohl beim Glykol, nicht aber beim Inosit neben der HCl-Entw. eine Wasserabspaltung bemerkbar war, ist die Rk. zwischen Erythrit und $SeOCl_2$ nach Ansicht der Vff. im Sinne der Gleichung:

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH + SeOCl_2 = O\lt\begin{matrix}CH_2 \cdot CHO \\ | \\ CH_2 \cdot CHO\end{matrix}\gt SeO + 2HCl + H_2O$$

verlaufen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1507—9. [23/6.*].) DÜSTERBEHN.

C. Tanret, *Über zwei neue Zucker aus der Manna, die Manneotetrose und Manninotriose.* Vf. hat in der Manna zwei neue Zucker, die Manneotetrose und Manninotriose, aufgefunden, und zwar bestand die Manna „in Thränen" zu etwa $^1/_6$, die Manna „in Körnern" bis zu $^1/_3$ aus diesen Zuckern. — Zwecks Isolierung der beiden neuen Zucker entfernt man zunächst den Mannit durch Krystallisation aus 70°/₀ig. A., dampft die Lsg. zur Trockne und erschöpft den Rückstand nacheinander mit sd. 95°/₀ig. und 85°/₀ig. A., bis der ungel. bleibende Teil annähernd das $\alpha[_D]$ =

+140° zeigt. Das die gesuchten Zucker enthaltende Prod. wird weiter gereinigt, die beiden Zucker durch häufig wiederholtes fraktioniertes Fällen ihrer Barytverbb. durch A. annähernd getrennt und schliefslich zur Krystallisation gebracht. Wegen der Einzelheiten des Reinigungs- und Trennungsverf. vergl. das Original.

Manneotetrose, $C_{24}H_{42}O_{21}$, klinorhombische Krystalle (aus 90%ig. A.), die bei 150° erweichen und bei 167° schm., l. bei 13° in 0,75 Teilen W., bei 15° in 14 Tln. 60%ig., 55 Teilen 70%ig. und 300 Teilen 80%ig. A., krystallisiert aus W. mit 4,5 Mol. H_2O, $\alpha[_D]$ = +133,85° (+ 4,5 H_2O), + 150° (wasserfrei). Die Manneotetrose reduziert Fehling'sche Lsg. nicht, solange sie noch nicht erhitzt war (s. u.), wird durch verd. Essigsäure, Emulsin, Invertin, Diastase, Aspergillusfermente und, wenn auch langsam, auch durch reines W. unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O in Manninotriose, $C_{18}H_{32}O_{16}$, und Lävulose gespalten. Durch stärker hydrolysierende Mittel zerfällt dann die Manninotriose unter Aufnahme von zwei weiteren Mol. H_2O in 2 Mol. Galaktose und 1. Mol. Glucose. Ein vollständiges Trocknen der Manneotetrose bei höherer Temperatur ist wegen der oben erwähnten hydrolysierenden Wirkung des W. unmöglich, daher reduziert auch eine erhitzt gewesene Manneotetrose Fehling'sche Lsg. Die Tetrose wird durch neutrales und basisches Bleiacetat nicht gefällt; durch ammoniakalische Bleiacetatlsg. fällt $C_{24}H_{34}O_{21}Pb_4$, durch $Ba(OH)_2$ in Ggw. von A. $(C_{24}H_{42}O_{21})_2(BaO)_3$ aus. Durch Hefe erfolgt partielle Vergärung.

Die *Manninotriose*, $C_{18}H_{32}O_{16}$, die entweder aus ihrer oben erwähnten Barytverb. oder durch vierstündiges Erhitzen der Manneotetrose mit 20%ig. Essigsäure auf 100° (Rohr) gewonnen werden kann, krystallisiert aus sd. absolut. A. in schwach doppelbrechenden Körnern, die bei 150° erweichen, l. in allen Verhältnissen in k. W., $\alpha[_D]$ = +167°, reduziert Fehling'sche Lsg. $^1/_3$ so stark wie Glucose, wird durch verd. Mineralsäuren in 2 Mol. Galaktose und 1 Mol. Glucose gespalten und durch Brom zu *Manninotrionsäure*, $C_{18}H_{32}O_{17}$, oxydiert, die durch verd. SS. in 2 Mol. Galaktose und 1 Mol. Gluconsäure gespalten wird. Die letztere Rk. zeigt, dafs die Aldehydgruppe der Manninotriose dem Glucoserest angehört. (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1586—89. [30/6.*].) Düsterbehn.

L. Maquenne u. **E. Roux**, *Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf mehrwertige Aminoalkohole.* Durch Einw. von CS_2 auf die mehrwertigen Aminoalkohole bei 100° entstehen unter H_2S-Entw. *Merkaptooxazoline*, geruch- und nahezu geschmacklose, in W. oder A. l. Fll. oder krystallinische Körper, die Alkalien oder starken SS. gegenüber sehr beständig sind und mit $AgNO_3$ krystallinische, meistens swl. Mono- oder Dimetallverbb. geben. Die Existenz dieser letztgenannten Verbb., die nur die durch Formeln:

R·CH·CH₂·N(AgNO₃) : C(SAg)·O oder R·CH·CH₂·CH₂·N(AgNO₃) : C(SAg)·O

zum Ausdruck gebracht werden können, beweist die Gegenwart eines Merkaptanrestes im Molekül, wobei die Möglichkeit einer tautomeren Thioketonform mit nur einfachen Bindungen nicht ausgeschlossen ist. — *Merkaptomethyloloxazolin*, $CH_2OH·CH·CH_2·N : C(SH)·O$, durch Einw. von CS_2 auf eine 20%ig. wss. Lsg. von Aminopropandiol, $NH_2·CH_2·CHOH·CH_2OH$, bei 100°, farbloser, ll., nicht krystallisierbarer Sirup. Auf Zusatz von $AgNO_3$ zur wss., mit HNO_3 schwach angesäuerten Lsg. entsteht das Nitrat $C_4H_6O_2NSAg(HNO_3)$, kleine, farblose, oder schwach grau gefärbte Blättchen, wl. in W., unl. in k. verd. HNO_3. Die wss. Lsg. dieses Nitrats scheidet auf Zusatz überschüssiger $AgNO_3$-Lsg. die Ag-Verb. $C_4H_5O_2NSAg(AgNO_3)$, feine, unl. Nadeln, die durch verd. HNO_3 in das eben erwähnte Nitrat zurückverwandelt werden, ab. NH_3 macht aus der Ag-Verb. die freie Base $C_4H_6O_2NSAg$ in Form eines gelatinösen Niederschlages frei, die ihrerseits durch H_2S in das Merkaptomethyloloxazolin übergeführt wird. — *Merkaptobutyltetroloxazolin*, $CH_2OH·$

$(CHOH)_3 \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot N : C(SH) \cdot O}$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 291; C. **1902** I. 565), durch Einw. von CS_2 oder Thiocarbanil auf Glucamin bei 100°, kleine Nadeln, F. 156°, l. in W. u. A. $C_7H_{12}O_5NSAg(AgNO_3)$, weißer, krystallinischer, in W. fast unl. Nd., der in der Hitze sich in eine durchsichtige Gallerte verwandelt, die beim Erkalten, besonders in Ggw. einer Spur HNO_3, allmählich wieder krystallinisch wird. Verd. HNO_3 löst die Ag-Verb., ohne ein wl. Monosilbersalz zu bilden, NH_3 scheidet die Base in gelatinöser Form ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1589—92. [30/6.*].) DÜSTERBEHN.

Marcel Delépine, *Schwefel- und Stickstoffverbindungen des Schwefelkohlenstoffs (III). Gemischte Imidodithiokohlensäureester.* Läſst man bei der Darst. der Imidodithiokohlensäureester nacheinander zwei verschiedene Halogenalkyle in Rk. treten, so erhält man gemischte Ester der Formel $RN : C(SR'')(SR')$. Um zu derartigen Estern zu gelangen, verfährt man am besten in der Weise, daſs man zunächst aus dem Thiosulfocarbamat des primären Amins und dem höchstmolekularen der beiden Halogenalkyle (etwas weniger als die theoretische Menge) das Dithiourethan $RNH \cdot CS \cdot SR'$ darstellt und dieses dann in äth. Lsg. mit einem geringen Überschuſs des zweiten Halogenalkyls zusammenbringt. Nach einiger Zeit krystallisiert das Salz der gemischten Base aus. In ihren Rkk. gleichen die gemischten Ester den s. Estern, doch glaubt Vf., daſs sie bei der Dest. in s. Prodd. übergehen werden.

Verb. ($C_5H_{11}NS_2 = CH_3N : C(SCH_3)(SC_2H_5)$, Kp. 205—207°, D^0_4. 1,0905, D^{20}_4. 1,0741. Jodhydrat, $C_5H_{11}NS_2 \cdot HJ$, farblose Krystalle, F. 75—77°, sll. in W., l. in absol. A., unl. in Ä. Pikrat, $C_5H_{11}NS_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Prismen, F. 103°. Chlorplatinat, $(C_5H_{11}NS_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, F. 163° unter Zers. Chlormerkurat, $C_5H_{11}NS_2 \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, F. 83°; das Chlormerkurat mit geringerem $HgCl_2$-Gehalt ist ölig. Jodmerkurat, $C_5H_{11}NS_2 \cdot HJ \cdot HgJ_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 100°. — *Verb.* $C_{10}H_{13}NS_2 = CH_3N : C(SCH_3)(SCH_2 \cdot C_6H_5)$, farbloses, fast geruchloses Öl, Kp. ca. 300° unter Zers. Der zugehörige *Methylthiosulfocarbaminsäurebenzylester*, $CH_3NH \cdot CS_2 \cdot C_7H_7$, schm. bei 49,5°. Jodhydrat, $C_{10}H_{13}NS_2 \cdot HJ$, farblose, an der Luft rot werdende Nadeln, F. 106°. Pikrat, $C_{10}H_{13}NS_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 110—112°. Die Chlor- und Jodmerkurate sind ölig. Chlorplatinat, $(C_{10}H_{13}NS_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, orangegelbes, krystallinisches Pulver, F. 140°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 585—87. 20/6.) DÜSTERBEHN.

Marcel Delépine, *Schwefel- und Stickstoffverbindungen des Schwefelkohlenstoffs (IV). Einwirkung von Halogenalkylen auf die Sulfocarbonsäureverbindungen sekundärer Amine.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1902**. I. 977.) Nachzutragen: *Dimethylthiosulfocarbaminsäureäthylester*, $C_5H_{11}NS_2 = (CH_3)_2N \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$, F. 2°, $D^0_4 \cdot 1{,}12581$, $D^{18,5}_4 \cdot 1{,}1108$. — *Diäthylthiosulfocarbaminsäuremethylester*, $C_6H_{13}NS_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CS_2 \cdot CH_3$, krystallisiert in Chlormethyl nicht, $D^{17}_4 \cdot 1{,}0870$. — *Dipropylthiosulfocarbaminsäuremethylester*, $C_8H_{17}NS_2 = (C_3H_7)_2N \cdot CS_2 \cdot CH_3$, Kp_{77}. 193°, $D^{15}_4 \cdot 1{,}0377$. — *Piperidylthiosulfocarbaminsäuremethylester*, $C_7H_{13}NS_2 = (C_5H_{10})N \cdot CS_2 \cdot CH_3$, Kp. 260°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 588—93. 20/6.) DÜSTERBEHN.

R. D. Hall, *Bleithiocyanat.* Durch Einw. von Kaliumthiocyanat auf Bleiacetat hat LIEBIG (POGG. Ann. **25**. 546) normales Bleithiocyanat $Pb(CNS)_2$ erhalten. Dasselbe bildet groſse, glänzende Krystalle, ist in k. W. swl. u. zersetzt sich beim Kochen mit W. unter B. eines gelben, in W. vollkommen unl. basischen Salzes, dessen Analyse besser auf die Formel $PbO \cdot Pb(CNS)_2$, also auf die angegebene Formel $Pb(OH) \cdot (CNS)$ stimmt. Vf. hat aus Kaliumthiocyanat und reinem Bleinitrat eine nach der Formel $Pb(CNS)_2$ zusammengesetzte Verb. erhalten, deren Eigenschaften sich nicht vollkommen mit den von LIEBIG angegebenen decken. Dieselbe bildet ebenfalls

monokline, grofse, durchscheinende Krystalle oder besteht aus einer federigen M. u. ist in h. W. vollkommen und ohne Zers. l. 100 Teile W. lösen bei 100° 3,3 Teile, bei 23° 0,69 Teile. Auch durch mehrstündiges Kochen der Krystalle mit W. konnte kein basisches Salz erhalten werden. Ein basisches Salz der Zus. Pb(OH)(CNS) entsteht beim Zusatz von KCNS zu einer Lsg. von basischem Bleiacetat. Der erhaltene Nd. ist in h. W. etwas l., u. zwar schwerer als $PbCl_2$ und leichter als $PbCrO_4$. Aus h. W. scheidet es sich in kleinen, nadelförmigen Krystallen aus. Die Verschiedenheit der Angaben L.'s mit den Resultaten des Vf.'s erklärt sich daraus, dafs, wie durch besondere Verss. ermittelt wurde, die Beschaffenheit des ausgefällten Bleithiocyanats in weitgehendem Mafse beeinflufst wird, wenn fremde Salze, besonders des Wismuts, in der auszufällenden Lsg. zugegen sind. Vollkommen reines $Pb(CNS)_2$ hat die vom Vf. angegebenen Eigenschaften. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24** 570—73. Juni. [21/3.] Univ. of Wisconsin. Madison, Wis.) ALEXANDER.

J. E. Marsh, *Die stereochemische Benzolformel.* Vf. diskutiert die von GRÄBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 526; C. **1902**. I. 632) vorgeschlagene stereozentrische Benzolformel und legt dar, dafs bei Annahme derselben Benzol und Naphtalin in der Struktur identische Ringe zugewiesen würden, was die Eigenschaften der Verbb. nicht zulassen. Er nimmt an, dafs alle acht stereozentrischen Formeln für Benzol und seine Derivate möglich sind; dafs ferner o-Phtalsäure die transzentrische Form haben würde, in welchem Fall sie ein Anhydrid bilden könnte, auch wenn es die m-Säure nicht vermöchte, da die Hexahydro-o-phtalsäure ein Anhydrid allein in der trans-Form bildet. Nachbarschaft von Gruppen allein würde daher weder die B. von Anhydriden, noch von Carbonaten und Methylenäthern der dihydrischen Phenole erklären. Die Abwesenheit optisch aktiver Verbb. läfst sich ferner erklären, wenn man KEKULÉ's Formel als eine labile Form der cis-zentrischen betrachtet; denn KEKULÉ's Modell bietet zwei Wege zur B. cis-zentrischer Formeln, von denen die eine das optische Spiegelbild der anderen ist.

Was die Substitution anbetrifft, so enthalten diejenigen Verbb., welche m-Derivate liefern, eine oxydierbare, diejenigen, welche o- und p-Derivate liefern, eine reduzierbare Gruppe. Im ersteren Fall führt die Abstofsung von Wasserstoff zu der trans-zentrischen Formel unter B. von m-Derivaten, im letzteren Fall führt die Anziehung von Wasserstoff an die Gruppe zum cis-zentrischen Wasserstoff in o- und p-Stellung. — Vf. kritisiert auch BAMBERGER's dizentrische Naphtalinformel, welche stereochemisch unmöglich ist und mit der Konstitution verwandter KW-stoffe nicht übereinstimmt. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 164–65. 25/6. [18/6.*].) FAHRENHORST.

August Klages und **W. Storp**, *Über den Einflufs von Alkylgruppen auf die Reaktionsfähigkeit halogenierter Benzole.* Von verschiedenen Seiten ist festgestellt worden, dafs in den Benzolkern eintretende Halogenatome durch „negative" Elemente und Gruppen, die zu ihnen in o- oder p-Stellung stehen, reaktionsfähiger werden. „Positive" Methyle erhöhen die Reaktivität der Wasserstoffatome des Benzols, so dafs alkylierte Benzole sich leichter nitrieren, chlorieren u. dgl. lassen als Bzl. selber; andererseits aber werden die Alkyle, wenn sie in gröfserer Zahl vorhanden sind, durch bestimmte Reagenzien (z. B. konz. Schwefelsäure) leicht abgespalten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1209). V. MEYER hat in seinem „Estergesetz" die hindernde Wrkg. zusammengefafst, die o- und di-o-substituierende Alkyle auf die Rkk. der benachbarten Carboxyl- und dgl. Gruppen ausüben. V. MEYER führt die Hinderungen auf sterische Gründe zurück. KLAGES und LIECKE haben dies Gesetz insofern ausgedehnt (J. pr. Chem. [2] **61**. 307; C. **1900**. I. 1125), als sie feststellten, dafs Alkyle nicht nur in o- oder Di-o-Stellung, sondern auch in o-p-Stellung auf den Verlauf chemischer Rkk. eine Wirkung auszuüben vermögen. In der vorliegenden Arbeit ist eine Reihe

von *Jodbenzolen*, die kohlenstoffreichere Alkyle als die Methylgruppe enthalten, auf ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure geprüft worden. Dabei hat sich ergeben, daſs hier dieselben Gesetzmäſsigkeiten wie bei den Methylen eintreten, daſs aber die Gröſse (Raumerfüllung) der Alkyle einen deutlichen Einfluſs auf den Sinn der Rk. ausübt. So wird die Abspaltung des Jods durch eine o-ständige Methylgruppe erleichtert, durch Butyl oder Cetyl aber erschwert. p-Jodtoluol wird von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor schon nach 2 Stunden bei 182° zerlegt; bei p-Jodäthylbenzol ist gerade wie beim Jodbenzol die Spaltung erst in 5 Stunden bei 218° vollendet, p-Jodisobutylbenzol und p-Jodtertiärbutylbenzol sind dagegen noch bei 218° beständig, und p-Jodcetylbenzol wird sogar bei 230° noch nicht zerlegt. Auch bei der Einführung der Jodatome zeigt sich der Einfluſs der Alkyle: Benzol wird durch Jod und Jodsäure in sd. Eg. nicht verändert; Toluol wird langsam jodiert, Äthylbenzol und Isobutylbenzol werden leicht, Cetylbenzol wird äuſserst schwierig substituiert. Mesitylen, s-Dimethyläthylbenzol und s-Triäthylbenzol werden leicht, s-Triphenylbenzol unter gleichen Umständen fast gar nicht jodiert.

Experimenteller Teil. *p-Jodäthylbenzol*, $C_8H_9J = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot J$. Darst. 20 g Äthylbenzol werden mit 24 g Jod, 8 g Jodsäure (in 20 g W.) u. 100 ccm Eg. 3 Stdn. gekocht. Das mit Bisulfitlsg. entfärbte Rohöl wird mit methylalkoh. Kali digeriert. Reinigung durch Überführung in das Jodidchlorid u. Zerlegung desselben durch w. Jodjodkaliumlsg. Farbloses, angenehm riechendes Öl. D^{14}. 1,65. Kp_{20}. 112°. Liefert bei der Oxydation nach Bevan (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 137) p-Jodbenzoësäure (F. 265°). p-Jodäthylbenzol wird durch Jodwasserstoffsäure u. roten Phosphor erst bei 218° in 5 Stdn. vollkommen zu Äthylbenzol gespalten. — *4-Jod-1-äthylbenzoldichlorid*, $C_8H_9JCl_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$. B. aus Jodäthylbenzol in Chlf. durch Chlor bei —18°. Gelbe krystallinische M. F. 90°. Wird durch Jodkaliumlsg. glatt entchlort.

Vergleichende Verss. ergaben, daſs nach 4 Stunden in sd. Eg. durch Jod und Jodsäure entstehen: aus 12 g Toluol 3—4 g Jodtoluol (Kp. 205—210°), aus 12 g Äthylbenzol 14 g Jodäthylbenzol (Kp_{22}. 115—116°), aus 14 g kryst. p-Xylol 22 g reines Jod-p-xylol (Kp_{20}. 114—115°), aus 12 g m-Tertiärbutyltoluol 18 g Jodbutyltoluol (Kp_{30}. 157—158°).

p-Tertiärbutyljodbenzol, $(CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot J$. Darst. s. Willgerodt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3668; C. **1901**. II. 1337). Der F. 75—76° des Jodidchlorids steigt beim Aufbewahren der Substanz bis auf 90° ohne äuſserliche Veränderung der Verb. Tertiärbutyljodbenzol ist nach 5stünd. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 218° erst zur Hälfte gespalten. — *Isobutylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2CH(CH_3)_2$. Darst. nach Tadeusz Estreicher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 436; C. **1900**. I. 591) aus Bzl., Isobutylchlorid, Aluminium u. Quecksilberchlorid. Ausbeute aus 240 g Bzl. 52 g. Kp. 166—168°. — *p-Isobutyljodbenzol*, $C_{10}H_{13}J = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot J$. Darst. 50 g Isobutylbenzol werden mit 38 g Jod, 12 g Jodsäure (in 30 g W.) und 120 ccm Eg. 3 Stunden gekocht. Rohausbeute 52 g. Reinigung durch das Jodidchlorid. Farblose, aromatische Fl., die an der Luft rasch gelb wird. D^{11}. 1,44. Kp_{11}. 120—121°. Wird durch Jodwasserstoffsäure bei 240° in 3 Stunden gespalten. — *4-Jod-1-isobutylbenzoldichlorid*, $C_{10}H_{13}Cl_2J = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$. B. aus dem Jodid und Chlor in k. Chlf. Gelbe Krystalle. F. 95°. Liefert mit warmer Jodkaliumlsg. Isobutyljodbenzol.

p-Cetyljodbenzol, $C_{22}H_{37}J = C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot J$. Darst. 20 g Cetylbenzol wurden mit einem groſsen Überschuſs (20 g) Jod, 4 g Jodsäure (in 15 g W.) und 75 ccm Eg. 12 Stunden gekocht; Reinigung des Rohprod. durch Digestion mit methylalkoh. Kali und Überführung in das Jodidchlorid. Farblose Blättchen aus A.-PAe. F. 38°. Kp_{20}. 260—265°. Wird durch Jodwasserstoffsäure auch bei 230° nicht wesentlich gespalten. — *4-Jod-1-Cetylbenzoldichlorid*, $C_{22}H_{37}Cl_2J = C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$. B. aus dem Jodid und Chlor in Chlf. Gelblichgrüne Krystallmasse. F. 86° unter lebhafter Zers. Verliert durch Jodkaliumlsg. leicht das Chlor.

2-Cymidin, $C_{10}H_{15}N$ = $C_6H_3(CH_3)^1(C_3H_7)^4NH_2^2$. Darst. nach Semmler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3352) aus Thujonoxim (30 g) durch alkoh. Schwefelsäure; Ausbeute 15 g. Farbloses, aromatisch riechendes Öl. Kp_{19}. 118°. Chlorhydrat; glänzende, weifse Krystallblätter. — *2-Jodcymol*, $C_{10}H_{13}J$ = $C_6H_3(CH_3)^1(C_3H_7)^4J^2$. Darst. 2-Cymidin wird in Ggw. von Salzsäure diazotiert, die Diazoniumlsg. in Jodkaliumlsg. gegossen; nach einigem Stehen wird erwärmt und dann alkal. abgeblasen. D^{14}. 1,46. Kp_{23}. 139°. Wird durch Jodwasserstoffsäure bei 182° in erheblichem Mafse gespalten. — *2-Jod-1-methyl-4-isopropylbenzoldichlorid*, $C_{10}H_{13}Cl_2J$. B. aus dem Jodid und Chlor in Chlf. bei 0°. Gelbliche Krystalle. F. 92,5° unter Zers. — *3-Jodcymol*, $C_{10}H_{13}J$ = $C_6H_3(CH_3)^1(C_3H_7)^4J^3$, ist wahrscheinlich die Verb., die aus Cymol (27 g) beim Kochen mit Jod (25 g), Jodsäure (8 g in 25 g W.) und 100 ccm Eg. gewonnen wird und identisch mit der von Edinger und Goldberg (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2882; C. **1900**. II. 1101) durch Jodschwefel gewonnenen Verb. erscheint. Farblose, aromatisch riechende Fl., die an der Luft sich rasch färbt. D^{18}. 1,52. Kp_{18}. 122—124°. Wird durch Jodwasserstoffsäure schon bei 140° erheblich angegriffen. *Jodidchlorid*, $C_{10}H_{13}Cl_2J$. Darst. aus dem Jodid und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff. F. 87°. In Chlf. ll., in CCl_4 wl.

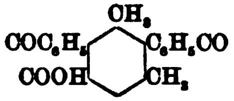
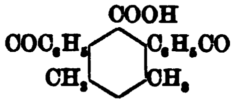
1-Methyl-5-tertiärbutyl-2-jodbenzol, $C_{11}H_{15}J$ = $C_6H_3(CH_3)^1(C_4H_9)^5J^2$. Darst. nach Effront (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2325) aus Butyl-o-toluidin. Farbloses Öl. D^{18}. 1,41. Kp_{18}. 132°. Wird durch Jodwasserstoffsäure bei 182° glatt gespalten. — *1-Methyl-3-tertiärbutyl-2-Jodbenzol*, $C_{11}H_{15}J$ = $C_6H_3(CH_3)^1(C_4H_9)^3J^2$. Darst. 1-Methyl-2-amino-3-tertiärbutylbenzol (die sog. Ehrhard'sche Base aus o-Toluidin, Isobutylalkohol und Chlorzink, Kp. 243—244°) wird diazotiert und mit Jodkaliumlsg. versetzt; nach dem Erwärmen wird das Prod. alkal. abgeblasen. D^{18}. 1,46. Kp_{12}. 132—133°. Farblose, aromatisch riechende Fl. Wird schon durch sd. Jodwasserstoffsäure angegriffen und bei 182° glatt gespalten.

s-Dimethyläthylbenzol, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(C_2H_5)^5$. Darst. nach Gattermann und Beck aus m-Xylol, Äthylen und Aluminiumchlorid. Reinigung des Rohprod. vom Kp. 175—195° durch Umwandlung in die Sulfonsäure und Spaltung derselben mit Phosphorsäure bei 80—100° (vergl. Klages, J. pr. Chem. [2] **65**. 394; C. **1902**. I. 1324). Kp. 183—185°. — *s-Dimethyläthyljodbenzol*, $C_{10}H_{13}J$ = $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(C_2H_5)^5J^2$. s-Dimethyläthylbenzol (15 g) wird mit 15,5 g Jod, 4 g Jodsäure (in 10 g Wasser) und 50 ccm Eisessig gekocht. Reinigung durch Digestion mit methylalkoholischem Kali. Farbloses Öl. D^{18}. 1,54. Kp_{22}. 142—144°. Wird durch Jodwasserstoffsäure bei 182° glatt gespalten. — *s-Triäthyljodbenzol*, $C_{12}H_{17}J$ (s. a. a. O.), wird durch Jodwasserstoffsäure schon bei 140° leicht zersetzt. — *Jodcetylmesitylen*, $C_{25}H_{43}J$ = $C_6H(CH_3)_3^{1,3,5}(C_{16}H_{33})^2J^4$. Darst. aus 20 g Cetylmesitylen, 9 g Jod, 3 g Jodsäure (in 8 g W.) beim Kochen mit 40 g Eg. Warzenförmige Aggregate aus A. F. 44°. Die Zers. durch Jodwasserstoffsäure tritt schon beim Kochen ein und ist bei 140° in 5 Stunden vollendet. (J. pr. Chem. [2] **65**. 564—78. 12/6. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) Rassow.

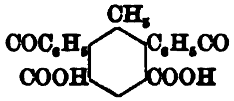
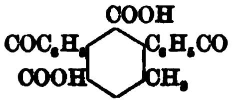
W. H. Mills und **T. H. Easterfield**, *Derivate des Dibenzoylmesitylens*. Vff. beschreiben eine Methode zur Darst. gröfserer Mengen Dibenzoylmesitylen und ebenso für die Gewinnung und Isolierung der fünf SS., welche durch successive Oxydation seiner Methylgruppen entstehen. Es sind dies *α-Dibenzoylmesitylensäure*, F. 174°, *s-Dibenzoylmesitylensäure*, F. 222°, *α-Dibenzoyluvitinsäure*, F. 211°, *s-Dibenzoyluvitinsäure*, F. 262°, und *Dibenzoyltrimesinsäure*, F. 250°. Eine Mischung dieser SS., in welcher die zuerst genannte die Hauptmenge ausmacht, wird erhalten beim Kochen des Ketons mit verd. HNO_3, deren Kp. durch Zusatz grofser Mengen Kalium- und Natriumnitrat erhöht ist. Die beiden Dibenzoyluvitinsäuren erhält man am besten durch Oxydation der α-Dibenzoylmesitylensäure mit einem Äquivalent $KMnO_4$ in

alkal. Lsg. Wendet man die doppelte Menge $KMnO_4$ an, so entsteht Dibenzoyltrimesinsäure.

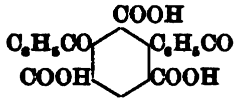
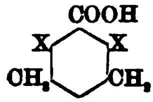
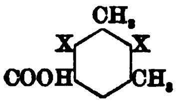
Die Konstitution der SS. wird durch folgende Thatsachen erschlossen. Die Dibenzoylmesitylensäure vom F. 174° lieferte bei Oxydation mit $KMnO_4$ eine Mischung beider Dibenzoyluvitinsäuren und mufs daher Formel I. haben.

I.  II. 

Die Dibenzoylmesitylensäure vom F. 222° liefert dagegen nur eine Dibenzoyluvitinsäure vom F. 211°; ihr kommt daher Formel II. und der Dibenzoyluvitinsäure Formel IV. zu. Für Dibenzoyluvitinsäure vom F. 262° bleibt dann Formel III. und

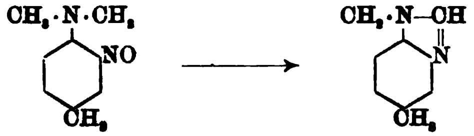
III.  IV. 

für Dibenzoyltrimesinsäure Formel V. übrig.

V.  VI.  VII. 

Bei der Unters. der SS. wurde die schon von Gräbe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2026; C. **1900**. II. 439) entdeckte Thatsache bestätigt, dafs di-o-substituierte SS. der Victor Meyer'schen Esterifizierungsregel nicht gehorchen, wenn die o-Substituenten Benzoylgruppen sind. Denn während nach dieser Regel die Esterifizierungskonstante einer S. der Formel VI. bei gewöhnlicher Temperatur unbegrenzt kleiner sein sollte, als diejenige einer S. der Formel VII., ist sie, wenn H eine Benzoylgruppe darstellt, nur kleiner im annähernden Verhältnis 0,65 : 1. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 167—69. 25/6. [18/6.*].) Fahrenhorst.

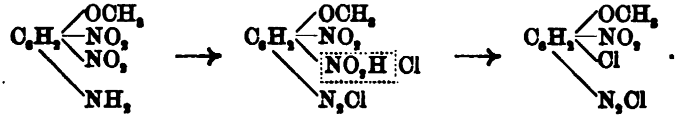
Joh. Pinnow, *Über die Reduktion aromatischer Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure.* Vf. hat vor kurzem angegeben, dafs die Reduktion *aromatischer Nitroverbindungen* mit Zinn u. Salzsäure erheblich erleichtert wird, wenn der Reaktionsmasse gepulverter Graphit zugesetzt wird, ein Verf., das besonders dann von Wert ist, wenn Reduktionen bei niederer Temperatur ausgeführt werden müssen, um Nebenrkk. (B. von gechlorten Aminen) zu vermeiden (s. J. pr. Chem. [2] **63**. 352; C. **1901**. I. 1366). Vf. hat die Reduktion des *m-Nitrodimethyl-p-toluidins* $[N(CH_3)_2 : NO_2 : CH_3 = 1 : 2 : 4]$ durch Zinn u. Salzsäure mit u. ohne Graphitzusatz wiederholt und gefunden, dafs im ersteren Falle die Temperatur schneller steigt, die Reduktion also leichter eintritt. — Vf. hat ferner beobachtet, dafs bei den Reduktionen mit Zinn, Salzsäure und Graphit Dimethylbenzimidazol sogar beim Erwärmen auf 42° nicht in nachweisbarer Menge entsteht, während bei Verwendung des Kurzschlufselements Zinn-Kohle dieses Prod. bis zu 40% der Theorie erhalten wird. Da man nach Haber (Z. angew. Ch. **1900**. 439) das Nitrosoderivat (I.) als Zwischen-

I. 

prod. der Reduktion von Nitroverbb. annehmen mufs, hat Vf. festzustellen versucht, warum bei Verwendung von Graphit keine Nitrosoverb., resp. Benzimidazol auftritt,

dagegen in erheblichem Maſse beim Kurzschluſselement. Es wurde die Reduktion mit Zinn-Platin- und Zinn-Kohlekurzschluſselementen ausgeführt; im ersteren Vers. wurden 63% im zweiten ca. 40% Dimethylbenzimidazol gewonnen. Vf. hält demnach für möglich, daſs das Platin, resp. die Kohle von einer Schicht des swl. Chlorzinndoppelsalzes des Nitrodimethyltoluidins überzogen werden, die dann den Nitrosokörper der weiteren Reduktion entzieht und der Kondensation zu Benzimidazol überliefert; mit der Zunahme der Oberfläche (Platin ⟶ Kohle) sinkt der Anteil dieser Rk. u. wird beim Schütteln mit Graphit, wobei die Oberfläche ständig erneuert wird, gleich Null. Möglicherweise spielt im letzteren Fall auch die stärkere Annäherung von Zinn und Kohlenstoff eine Rolle. Verss., bei diesen Rkk. oder durch andere Rkk. das Nitrosoprod. I. selbst zu isolieren, schlugen fehl. (J. pr. Chem. [2] 65. 579—85. 12/6. Dresden. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) Rassow.

R. Meldola und **J. V. Eyre**, *Eliminierung einer Nitrogruppe bei der Diazotierung. Dinitro-p-anisidin.* Wie Vff. bewiesen haben, besitzt das durch Nitrierung von Acet-p-anisidid und Hydrolyse des Acetylderivats erhaltene *Dinitro-p-anisidin* die Konstitution $C_6H_2NO_2 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot OCH_3 = 2:3:4:1$. Bei Diazotierung in essigsaurer Lsg. in Ggw. von HNO_3 oder H_2SO_4 liefert die Verb. in normaler Weise ein *Dinitrodiazoniumsalz*, aus welchem beim Erhitzen mit A. *Dinitroanisol*, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NO_2 \cdot OCH_3 = 2:3:1$, F. 119°, entsteht. Das Dinitrodiazoniumsalz vereinigt sich mit β-Naphtol zur *Azoverbindung* $CH_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Bei Diazotierung in Ggw. von HCl oder Essigsäure wird wie beim Dinitro-o-anisidin auch im Falle des Dinitro-p-anisidins eine Nitrogruppe eliminiert, und zwar die 3-Nitrogruppe, welche in o-Stellung zur Diazoniumgruppe steht. Bei Anwendung von HCl enthält das Prod. an Stelle dieser Gruppe Chlor und entsteht auf folgende Weise:



Hierbei scheint kein Diazoxyd gebildet zu werden; der Ersatz der Nitrogruppe durch Chlor geht bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich vor sich. Beim Kochen des Chlornitrodiazoniumsalzes mit A., ohne oder mit Alkalizusatz, entsteht *Chlornitroanisol*, $C_6H_3 \cdot Cl \cdot NO_2 \cdot OCH_3 = 3:2:1$, bei Vereinigung mit β-Naphtol die *Azoverbindung* $CH_3O \cdot C_6H_2Cl \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

Diazotiert man Dinitro-p-anisidin in Ggw. von Essigsäure, so wird die NO_2-Gruppe durch Hydroxyl ersetzt, und das erhaltene Diazoniumsalz vereinigt sich mit β-Naphtol unter B. der *Hydroxyazoverbindung* $CH_3O \cdot C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot OH \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Hierbei kann intermediär ein Diazoxyd, $CH_3O \cdot C_6H_2NO_2 < \begin{matrix} N_2 \\ | \\ O \end{matrix}$, entstehen, welches aber bisher noch nicht isoliert wurde. — Nach den bisherigen Ergebnissen scheint die Eliminierung der Nitrogruppe bei Dinitro-o- und -p-anisidin dem o-p-Gesetz zu folgen, ein Schluſs, welcher durch weitere Verss. bestätigt werden soll. (Proceedings Chem. Soc. 18. 160—61. 25/6. [18/6.*].) Fahrenhorst.

K. J. P. Orton, *Die Einwirkung von Chlor und Brom auf Nitroaminobenzole. Teil I. s-Trisubstituierte Chlornitroaminobenzole.* Leitet man Chlor in eine wss. Lsg. des Na-Salzes eines Nitroamins, oder fügt man eine verd. Chlorkalklsg. zur Lsg. des Nitroamins in Essigsäure, so entsteht das Chlornitroamin. So liefert 1-Nitroamino-s-trichlorbenzol *1-Chlornitroamino-s-trichlorbenzol*, $C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot NO_2$, F. 53 bis 54°. Da die Na-Salze der Nitroamine wahrscheinlich die Formel $R \cdot N : NO \cdot ONa$ besitzen und also Salze einer substituierten „Iminonitronsäure (vergl. Bamberger,

Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 54; C. **1902**. I. 401) sein würden, nimmt Vf. an, daſs die Einw. von Chlor auf das Na-Salz folgendermaſsen vor sich geht:

$$R\cdot N:\overset{-}{N}O\cdot O + \overset{+}{Na} + Cl_2 \longrightarrow R\cdot\underset{Cl}{N}\cdot\underset{Cl}{\overset{-}{N}}O\cdot O + \overset{+}{Na} \longrightarrow R\cdot NCl\cdot NO_2 + \overset{-}{Cl} + \overset{+}{Na}.$$

Alle diese Chlornitroamine sind äuſserst unbeständig und werden durch alle Reagenzien in die Nitroamine zurückverwandelt. Folgende Verbb., welche alle in glänzenden, farblosen Prismen krystallisieren, wurden noch dargestellt:

1-Chlornitroamino-s-tribrombenzol, F. 61°. — *1-Chlornitroamino-4-chlor-2,6-dibrombenzol*, F. 56°. — *1-Chlornitroamino-2,3,4,6-tetrabrombenzol*, F. 61—62°. — *2-Chlornitroamino-3,5-dibromtoluol*, F. 60°. — *4-Chlornitroamino-3,5-dibromtoluol*, F. 50—51°.

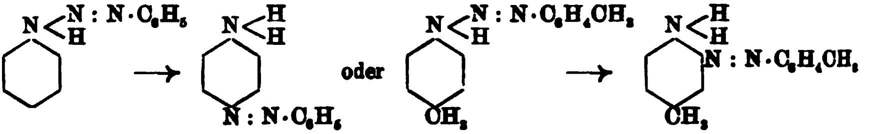
Bei Einw. von Brom auf die Na-Salze der Nitroamine in wss. Lsg. entstehen die Bromnitroaminoderivate, welche aber nicht frei von dem Nitroamin erhalten werden konnten. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 174—75. 25/6. [18/6.*].) FAHRENH.

J. Elliot Gilpin, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anilin.* Die durch Einw. von PCl_5 auf Anilin erhaltene *Verbindung* $PCl(C_6H_5NH)_4$ (Amer. Chem. J. **19**. 352; C. **97**. II. 37) wird beim Erhitzen zers. unter B. von Anilin und anderen Prodd. und Zurücklassung einer schwarzen M., welche sich bei Rotglut langsam, ohne zu schm., verflüchtigt und keine einheitliche Substanz, sondern eine Mischung darzustellen scheint; sie enthält P, N, H und C, doch konnte ihre Natur nicht genau festgestellt werden. — Durch Variierung der Reaktionsbedingungen wurden aus PCl_5 und Anilin zwei neue Verbb., $P(NC_6H_5)_2(NHC_6H_5)$ und $P_2Cl(NHC_6H_5)_7$, erhalten. Verss., durch vollständigen Ersatz der Cl-Atome in PCl_5 zur Verb. $P(NHC_6H_5)_5$ zu gelangen, waren erfolglos. *Verbindung* $P(NC_6H_5)_2(NHC_6H_5)$ entsteht beim Vereinigen einer gut gekühlten Lsg. von 10 g Anilin in 250 ccm Bzl. mit 250 ccm einer gesättigten Lsg. von PCl_5 in Bzl. Orthorhombische Krystalle, F. 208—210° (unkorr.). Von Formen wurden beobachtet 0P, P, $\infty\breve{P}2$, $\infty\breve{P}\infty$; Axenverhältnis a : b : c = 0,279 56 : 1 : 0,258 614. Die Verb. ist ziemlich beständig und wird durch HCl, alkoh. KOH oder Erhitzen mit W. im Einschluſsrohr auf 175° nicht angegriffen; HNO_3 und H_2SO_4 zersetzen sie; mit letzterer Säure entsteht Sulfanilsäure. — *Verbindung* $P_2Cl(NHC_6H_5)_7$ konnte stets nur in kleiner Menge als Nebenprod. erhalten werden. Die beste Ausbeute erzielt man beim Hinzufügen von PCl_5 zu siedendem Anilin, solange noch eine Einw. stattfindet. Das feste Prod. wird mit W. gekocht und mit wenig k. A. kurze Zeit digeriert. Beim Abdampfen der alkoh. Lsg. erhält man die Verb. in monoklinen Krystallen mit 2 Molekülen Krystallalkohol, welchen sie an der Luft z. Tl. verlieren. F. der trockenen Substanz 192—194°. Axenverhältnis a : b : c = 1,323 75 : 1 : 0,558 45. Die Krystalle zeigen vollkommene Spaltbarkeit parallel dem Orthopinakoid, unvollkommene parallel dem Orthodoma $2P\infty$. Zwillinge nach $\infty P2$ und $2P\infty$ wurden häufig beobachtet. Während die Krystalle in A. ll. sind, ist das getrocknete Pulver nur swl.; beim Kochen mit A. scheint es in $PCl(NHC_6H_5)_4$ überzugehen, so daſs die Verb. durch Umkrystallisation nicht gereinigt werden kann. (Amer. Chem. J. **27**. 444—54. Juni [April]. JOHNS HOPKIN's Univ.) FAHRENHORST.

F. D. Chattaway, *Umlagerung von Diacetanilid in Acet-p-aminoacetophenon.* Derivate primärer aromatischer Amine, welche verschiedene Atome oder Gruppen an den Stickstoff gebunden enthalten, erleiden leicht intramolekulare Umlagerung unter B. von Isomeren, in welchen das betreffende Atom oder die Gruppe in p- oder o-Stellung an den Kern gebunden ist. Diese Wanderung findet besonders leicht statt, wenn der Substituent ein Halogenatom, eine Nitro-, Sulfon- oder Hydroxyl-

gruppe ist, wurde aber bei einer Acetylgruppe noch nicht beobachtet. Vf. beschreibt nun Experimente über die Umwandlung von Diacetanilid in Aceto-p-aminoacetophenon, bei welchen die Acetylgruppe in normaler Weise vom Stickstoff an den Kern wandert. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 173. 25/6. [18/6.*].) FAHRENHORST.

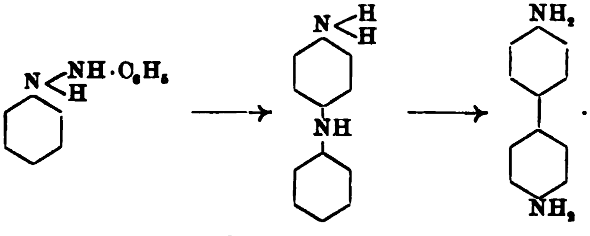
F. D. Chattaway, *Die Umlagerung von Diazoamino- in Aminoazoverbindungen und von Hydrazobenzol in Benzidin.* Die Umlagerung von Diazoamido- in Aminoazoverbb. ist analog den bekannten Umlagerungen, bei welchen Atome oder Atomgruppen vom Stickstoff einer an einen Benzolkern gebundenen Aminogruppe in p- oder o-Stellung an den Kern wandern. Diese Analogie wird durch die gebräuchliche Schreibweise etwas verdeckt, tritt aber in den folgenden Formeln klar zu Tage:



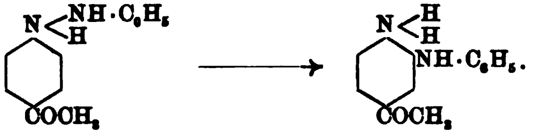
Vorzugsweise wird die p-Stellung eingenommen, die o-Stellung ausschliefslich nur dann, wenn die p-Stellung schon besetzt ist.

Die B. der verschiedenen Azoderivate, welche durch Erhitzen von Diazoamidoverbb. mit aromatischen Aminen oder ihren Chlorhydraten erhalten sind, wird so verständlich, ohne dafs man die intermediäre B. von Stickstoffhalogenverbb. anzunehmen braucht. Es ist nur notwendig, die Existenz eines beweglichen H-Atoms und einer beweglichen Doppelbildung in den Diazoamidoverbb. anzunehmen und zuzugeben, dafs die Diazogruppe vom N-Atom des einen Amins auf dasjenige eines in grofsem Überschufs vorhandenen anderen übertragen werden kann, genau so, wie es bei einem Chlor- oder Bromatome der Fall ist. Vieles, was über analoge isomere Umlagerungen bekannt ist, läfst darauf schliefsen, dafs Wanderung vom Stickstoff an den Ring nur eintreten kann, wenn ersterer seine höhere Wertigkeit besitzt. Dies erklärt vielleicht auch die bei solchen Umlagerungen vorteilhafte Anwendung des Chlorhydrats der Base.

Die isomere Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin läfst sich ebenfalls mit ähnlichen Umlagerungen in Analogie bringen, wenn man sie folgendermafsen formuliert:



Sie besteht danach aus zwei Stufen, von denen die erste nur eintreten kann, wenn die p-Stellung schon besetzt ist, wodurch dann die Semidin- und andere analoge Umlagerungen resultieren:



Bekanntlich greift die erwähnte o-Umlagerung zum kleinen Teil unter B. von

Diphenylin Platz; wahrscheinlich entsteht auch in der zweiten Stufe in sehr kleiner Menge Di-o-aminodiphenyl, welches bisher der Entdeckung entgangen ist. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 175—77. 25/6. [18/6.*].) FAHRENHORST.

Carl Bülow u. **Fritz Schlotterbeck**, *Zur Kenntnis der Azoverbindungen des Acetylacetons.* Die Kombination aromatischer Diazoverbb. mit Komponenten der aliphatischen Reihe, wie Malonester, Acetessigester, Benzoylaceton wurde seither in alkalischer, neutraler oder essigsaurer Lsg. ausgeführt, wodurch man entweder zu Hydrazonen oder aber zu fettaromatischen Azoverbb. gelangt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 198. 2638; C. **99**. I. 613; II. 940). Die Vff. haben bereits im Jahre 1899 die Beobachtung gemacht, daſs sich Acetylaceton auch in stark salzsaurer Lsg. mit o-, m- u. p-Nitrodiazobenzol zu Kombinationsprodd. vereinigen läſst, welche, da eine molekulare Umlagerung unter diesen Bedingungen nicht wahrscheinlich ist, die unveränderte Azogruppe enthalten. Demgemäſs gelang auch die Acetylierung dieser Verbb. nicht, selbst bei Anwendung der unlängst (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 920; C. **1902**. I. 805) beim [Anilinazo]-acetessigester benutzten Methode. Diese Thatsache scheint nach Ansicht der Vff. im Zusammenhang mit der Beobachtung zu stehen, daſs sich Diazobenzol, im Gegensatz zu seinen Nitrosubstitutionsprodd. in salzsaurer Lsg. mit Acetylaceton nicht merklich kuppelt; die Nitrogruppen befördern demnach einerseits die Reaktionsfähigkeit der Diazoniumsalzlsgg. und erhöhen andererseits die Stabilität des fettaromatischen Azokomplexes.

[Anilinazo]-acetylaceton entsteht durch Zusatz von einer Diazoniumbenzolchloridlsg. zu einer wss. Na-Acetat enthaltenden Lsg. von Acetylaceton. Gelbe Nadeln aus h. W. F. 90°. L. in verd. NaOH und konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; giebt die BÜLOW'sche Farbenrk. nicht. Im übrigen besitzt es die von v. PECHMANN angegebenen Eigenschaften (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3195). Durch Kochen mit 15%ig. NaOH wird es gespalten; es entsteht dadurch Anilin und eine in weiſsen Nadeln krystallisierende Verb. $C_{15}H_{16}O_4$, F. 186°, welche noch näher untersucht werden soll. — *1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-[anilinazo]-pyrazol*, $C_{17}H_{16}N_4$, erhält man durch Kombination von Alininazo Acetylaceton mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. F. 62°. — *[p-Nitranilinazo]-acetylaceton*, $C_{11}H_{11}O_4N_3$. Man giebt zu einer Mischung von Acetylaceton mit W. u. 10%ig. Sodalsg. unter Rühren eine filtrierte p-Nitroisodiazobenzolnatriumlsg. und läſst 12 Stunden stehen. Die Kombination erfolgt auch in schwach salzsaurer Lsg. oder mit Salzsäure von 38%. Bräunlichgelbe Nadeln aus Eg. vom F. 221—222°. L. in Eg., Chlf., wl. in A. und Ä. — *[o-Nitranilinazo-]acetylaceton*, $C_{11}H_{11}O_4N_3$, entsteht durch Versetzen einer wss. Acetylacetonlsg. mit einer salzsauren o-Nitrodiazobenzolchloridlsg. Gelbrote Nadeln aus Eg. vom F. 180°. Wl. in A., ll. in Aceton und Eg. — *[m-Nitranilinazoazo]-acetylaceton* erhält man analog dem vorigen Prod. Orangegelbe Blättchen aus Eg. F. 140°. — Die drei stellungsisomeren Verbb. wurden in die entsprechenden Pyrazole u. Isoxazole übergeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2187—91. 21/6. [6/6.] Tübingen. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

P. Freundler, *Über das Dibenzoylhydrazobenzol.* Vor kurzem (S. 111) haben BIEHRINGER u. BUSCH angegeben, daſs die trockenen Diazosalze durch Benzoylchlorid und Kupferpulver zu Dibenzoylhydrazobenzolen:

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot Cl + C_6H_5\cdot COCl + Cu_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_5 + Cu_2Cl_2,$$
$$2C_6H_5\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_5 = N_2 + C_6H_5\cdot N(COC_6H_5)\cdot N(COC_6H_5)\cdot C_6H_5$$

zers. werden. Das nach dieser Rk. gewonnene *Dibenzoylhydrazobenzol*, das auch aus Hydrazobenzol und Benzoësäureanhydrid in Ggw. von absol. A. im Rohr bei 120° entstand, schm. bei 161°, war gegen verd. Alkalien beständig und lieferte bei der Einw. von 50%ig. H_2SO_4 Anilin. Vf., der das Dibenzoylhydrazobenzol vor einiger Zeit aus Hydrazobenzol nach einem anderen Verf. darstellte und einen Körper vom

F. ca. 138° erhielt, der durch verd. Alkalien leicht zu Hydrazobenzol und Benzoësäure verseift wurde, weist nach, daſs das Dibenzoylhydrazobenzol von BIEHRINGER und BUSCH nichts anderes als *Benzanilid* ist, und daſs die oben angegebene Rk. demnach in einem anderen Sinne verläuft. (C. r. d. l'Acad. des siences **134**. 1509—10. [23/6.*].) DÜSTERBEHN.

E. W. Lewis, *Tribromphenolbromid.* Eine erneute Untersuchung des *Tribromphenolbromids* ergab, daſs der bisher angegebene F. 118° zu niedrig ist und durch Umkrystallisation der Verb. aus Äthylacetat auf 148—149° hinaufgeht. Während ferner die niedrig schmelzenden Proben bei ca. 125° Brom abgeben, verliert die gereinigte Substanz Brom erst bei ca. 145°. Die Krystalle des Tribromphenolbromids gehören dem orthorhombischen System an und zeigen das Axenverhältnis a : b : c = 0,7945 : 1 : 1,5921. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 177. 25/6. [18/6.*].) FAHRENHORST.

W. N. Hartley, J. J. Dobbie und **A. Lauder**. *Die Absorptionsspektra des Phloroglucins und einiger seiner Derivate.* Da Phloroglucin mit einiger Körpern als Phenol, mit anderen als Keton reagiert, so kann man aus seinem chemischen Verhalten nicht entscheiden, welche Konstitution ihm zukommt. Das Trimethylderivat des Phloroglucins wird als wahrer Ester betrachtet, da seine Methoxylgruppen beim Erhitzen mit HJ abgespalten werden. Die Absorptionsspektra dieser Verb. und des Phloroglucins erwiesen sich nun als fast identisch, und es muſs daraus geschlossen werden, daſs auch Phloroglucin die Enolstruktur besitzt. (Vgl. HARTLEY u. DOBBIE, J. Chem. Soc. London **76**. 640; **77**. 839; C. **99**. I. 788. II. 83; **1900**. II. 155. 515). Wss. und alkoh. Lsgg. des Phloroglucins zeigen sowohl allgemeine wie selektive Absorption. Eine 50 mm dicke Schicht einer Lsg. von 1 Milligrammmolekül in 20 ccm W. absorbiert alle Strahlen jenseits λ 3009, eine solche von 5 mm Dicke alle jenseits λ 2802. Das Absorptionsband ist nicht sehr stark; es erscheint zuerst bei einer 3 mm dicken Schicht einer Lsg. von 1 Milligrammmolekül in 100 ccm W. und verschwindet beinahe bei einer Schicht von 2 mm Dicke, obwohl seine Lage noch in verdünnteren Lsgg. durch die Undeutlichkeit des Spektrums festgestellt werden kann. Die Analogie zwischen den Spektren des Phloroglucins und seines Trimethylderivats ist so groſs, daſs ersteres nicht aus einer Mischung der Enol- mit der Ketoform bestehen kann. Das untersuchte Phoroglucin wurde aus fünf verschiedenen Quellen dargestellt. Alle Proben zeigten denselben F. und dasselbe Absorptionsspektrum, so daſs ihre Struktur dieselbe sein muſs und unabhängig ist von dem Ausgangsmaterial und der Gewinnungsmethode. — Eine Neuprüfung der Spektren des Pyrogallols ergab eine derjenigen des Phoroglucins sehr ähnliche Kurve, eine weitere Bestätigung der Enolstruktur der letzteren Verb. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 171—72. 25/6. [18/6.*].) FAHRENHORST.

J. B. Cohen und **S. H. C. Briggs**, *Formylphenylessigsäurementhylester.* Durch die Arbeit von LAPWORTH und HANN (s. S. 207) über Formylphenylessigsäurementhylester sehen sich Vff. genötigt, ihre mit derselben Verb. in gleicher Absicht wie die erwähnten Autoren angestellten Verss. aufzugeben, und veröffentlichen die bisher erhaltenen Resultate. *Formylphenylessigsäurementhylester* wurde durch Einw. von Na auf eine Mischung von Essigsäurementhylester und Ameisensäureäthylester in trocknem Ä. dargestellt. Hierbei tritt ein teilweiser Austausch zwischen der Menthyl- und Äthylgruppe ein unter B. von Ameisensäurementhylester u. Formylphenylessigsäurementhylester. Letzterer wird durch Eingieſsen der Lsg. in W., Entfernen der äth. Schicht, Ansäuern der wss. Lsg. und Ausäthern gewonnen. Er bildet tetragonale vierseitige, von Pyramiden begrenzte Prismen aus Chlf., F. 82—84° $[\alpha]_D^{18}$ = —72,6° (3 g in 100 ccm Chlf.); in alkoh. Lsg. ist $[\alpha]_D^{18}$ = —63,9° (2 g in 100 ccm). Zusatz von Natriumäthylat beeinfluſste die Drehung nicht. $FeCl_3$ bringt in A., Ä.,

Lg. und Methylalkohol eine schwach violette Färbung hervor; in Bzl., Chlf. und Äthylacetat entsteht zunächst keine Färbung, nach einiger Zeit aber tritt eine solche ebenfalls auf. Der bei der Darst. des Formylphenylessigsäurementhylesters erhaltene *Phenylessigsäurementhylester* ist eine farb- und geruchlose Fl. vom Kp_{29}. 216°. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 172—73. 25/6. [18/6.*].) FAHRENHORST.

A. Piutti und **E. Comanducci**, *Über die Säuren der Bignonia catalpa.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 615—20. 20/6. — C. **1902**. II. 50.) DÜSTERBEHN.

Heinrich Seidel u. **J. C. Bittner**, *Über Derivate der Nitrophtalsäuren.* (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. s. C. **1902**. I. 313.) Die Trennung der beiden bei der HOFMANN'schen Rk. aus β-Nitrophtalimid entstehenden Nitroanthranilsäuren geschieht am zweckmäfsigsten durch Auskochen des Gemisches mit Xylol; die *m-Nitranilincarbonsäure*, $C_6H_3(NH_2)^2(NO_2)^4(CO_2H)^1$, geht in Lsg., während die *p-Nitranilincarbonsäure*, $C_6H_3(NH_2)^1(NO_2)^4(CO_2H)^2$, ungel. zurückbleibt. Beide SS. lassen sich aus A. umkrystallisieren; erstere bildet ockergelbe Krystalle von intensiv süfsem Geschmack, letztere citronengelbe Nadeln, die in W. fast unl. sind u. nicht süfs schmecken. — Das Na-Salz der *2-Amino-6-nitrobenzoësäure*, $Na\cdot C_7H_5O_4N_2$, bildet tief orangerote Krystalle (aus A.). — Das Chlorhydrat der 2-Amino-6-nitrobenzoësäure, $C_7H_6O_4N_2\cdot HCl$, läfst sich durch Lösen der letzteren in konz. HCl in fast farblosen Nadeln gewinnen; auf Zusatz von einem Tropfen W. dissociiert es in HCl und freie Nitroanthranilsäure. — Das Na-Salz der m-Nitranilincarbonsäure, $Na\cdot C_7H_5O_4N_2$, stellt rotorangefarbene, in W. zll. Krystalle dar; das durch Lösen der S. in w. konz. HCl resultierende, sehr leicht dissociierende Chlorhydrat bildet fast farblose Blättchen. — Der Äthylester der m-Nitranilincarbonsäure, $C_6H_3(NH_2)^2\cdot(NO_2)^4(CO_2C_2H_5)^1$, bildet eidottergelbe Nadeln (aus A. oder Bzl.) vom F. 89—91°; das Acetylderivat, $C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)^2(NO_2)^4(CO_2H)^1$, schwach gelb gefärbte Nadeln (aus W.) vom F. 188°. — Die *Nitro-4-salicylsäure* wird durch Umkrystallisieren aus verd. A. in orangegelben Nadeln erhalten; sie ist wl. in W., l. in Bzl., ll. in A. und besitzt bitteren Geschmack. — Das durch Reduktion der Nitro-4-salicylsäure mit Sn und HCl zu gewinnende Chlorhydrat der *4-Aminosalicylsäure* läfst sich durch wiederholtes Lösen in A. und Ausfällen der alkoh. Lsg. mit Ä. reinigen; es stellt ein schwach hellbräunlich gefärbtes, krystallinisches Pulver dar; die daraus durch Na-Acetat in Freiheit gesetzte freie 4-Aminosalicylsäure bildet ein schwach rötlichbraunes, krystallinisches Pulver, das in W. und A. sll., in Ä. wl. ist. Mit Eisenchlorid giebt die S. eine intensiv dunkelviolette Färbung, durch Diazotieren und Kochen wird sie in 2,4-Dioxy-1-benzoësäure übergeführt. (Monatshefte f. Chemie **23**. 415—36. 26/6. [6/3.*] Wien. Chem. Lab. des k. k. Technol. Gewerbemuseums.) HENLE.

F. D. Chattaway, *Ein neuer Typus substituierter Stickstoffchloride.* Stickstoffchloride, welche drei negative Gruppen an den Stickstoff gebunden enthalten, sind bisher noch nicht bekannt. Eine Reihe derartiger Verbb. des Typus $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>N\cdot Cl$, wo R und R' Acylgruppen darstellen, entsteht nun bei Einw. von unterchloriger S. oder Chlor auf Diacylamide auf folgendem Wege:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>N\cdot H + HOCl \rightleftarrows \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>N\!\begin{matrix}\diagup Cl\\ -H\\ \diagdown OH\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>N\cdot Cl + H_2O.$$

Diese Diacylstickstoffchloride sind farblose, gut krystallisierende Verbb. u. zeigen das typische Verhalten der N-Halogenverbindung.

Dibenzoylstickstoffchlorid, $(C_6H_5CO)_2NCl$, wurde aus Dibenzamid und Chlorkalk in essigsaurer Lsg. dargestellt. Es scheidet sich zuerst als gelbes Öl ab, welches

mit Chlf. ausgeschüttelt wurde. Farblose, sechsseitige Prismen mit abgeschrägten Enden aus Chlf. + Lg., F. 89°, ll. in Chlf. u. Bzl., wl. in Lg. Beim Erhitzen mit W. wird es hydrolysiert unter Rückbildung von unterchloriger S. und Dibenzamid. Letzteres zerfällt dann weiter in Benzoësäure u. Benzamid u. bei längerem Erhitzen in Benzoësäure u. NH_3. — *Di-p-toluylstickstoffchlorid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2NCl$, entsteht analog aus Di-p-toluylamid; lange, sechsseitige Prismen, F. 129°, gleicht in seinen Eigenschaften völlig der Dibenzoylverb. — Vf. beabsichtigt, die Unters. fortzusetzen. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 165—66. 25/6. [18/6.*].) FAHRENHORST.

F. D. Chattaway und **J. M. Wadmore**, *Stickstoffchloride und -bromide, welche sich von o-substituierten Aniliden ableiten.* Stickstoffhalogenderivate des o-Chlor- und o-Brombenzanilids werden leicht erhalten, wenn man die entsprechenden Anilide mit einem Überschuſs von unterchloriger oder unterbromiger S. behandelt. Die Rkk. sind, wie in ähnlichen Fällen, auch hier umkehrbar. Die so dargestellten Stickstoffchloride und -bromide zeigen das typische Verhalten der N-Halogenbindung und gehen leicht in die isomeren 2,4-disubstituierten Anilide über. Folgende neuen Verbb. wurden erhalten:

Benzoyl-o-chlorphenylstickstoffchlorid, $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot NCl \cdot COC_6H_5$, farblose, sechsseitige Platten, F. 94°. — *Benzoyl-o-chlorphenylstickstoffbromid*, $C_{13}H_9ON ClBr = C_6H_4Cl \cdot NBr \cdot COC_6H_5$, kurze, dunkelgelbe Prismen, F. 110°. — *o-Brombenzanilid*, $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot COC_6H_5$, farblose, rechtwinkelige Platten, F. 116°. — *Benzoyl-o-bromphenylstickstoffchlorid*, $C_{13}H_9ONClBr = C_6H_4Br \cdot NCl \cdot COC_6H_5$, farblose, durchsichtige Prismen, F. 85°. — *Benzoyl-o-bromphenylstickstoffbromid*, $C_{13}H_9 ONBr_2 = C_6H_4Br \cdot NBr \cdot COC_6H_5$, gelbe, sechsseitige, rhombische Prismen, F. 99°. — *Acetyl-o-chlorphenylstickstoffbromid*, $C_8H_7ONBrCl = C_6H_4Cl \cdot NBr \cdot COCH_3$, hellgelbe, vierseitige Prismen, F. 152°. — *Acetyl-o-bromphenylstickstoffchlorid*, $C_8H_7ONClBr = C_6H_4Br \cdot NCl \cdot COCH_3$, farblose, vierseitige Prismen, F. 86°. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 173—74. 25/6. [18/6.*].) FAHRENHORST.

F. D. Chattaway, *Substituierte Stickstoffchloride, welche die Azogruppe enthalten.* Um den Einfluſs einer Azogruppe auf die Eigenschaften und die Umlagerung von Stickstoffchloriden zu untersuchen, wurden eine Anzahl derartiger Verbb. aus Aminoazobenzol dargestellt. Letzteres bildet gut krystallisierende Acetyl-, Propionyl- und Benzoylderivate, welche mit unterchloriger S. leicht Stickstoffchloride liefern, die alle charakteristischen Eigenschaften der N-Halogenbindung zeigen. Diese Rk. ist wiederum ein Beweis dafür, daſs Aminoazoverbb. als primäre Aminoderivate zu betrachten sind.

p-Acetylchloraminoazobenzol, $C_{14}H_{12}ON_3Cl = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot COCH_3$, orangerote Platten, F. 113,5°. — *Propionyl-p-aminoazobenzol*, $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COC_2H_5$, orangerote Platten, F. 170°. — *p-Propionylchloraminoazobenzol*, $C_{15}H_{14}ON_3Cl = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot COC_2H_5$, rote Prismen, F. 57°. — *Benzoyl-p-aminoazobenzol*, $C_{19}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COC_6H_5$, rötlichorangefarbene Platten, F. 211°. — *p-Benzoylchloraminoazobenzol*, $C_{19}H_{14}ON_3Cl = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot COC_6H_5$, rotbraune, glänzende Prismen, F. 144°. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 174. 25/6. [18/6.*].) FAHRENHORST.

Hans Mehner, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester.* Während Vf. bei der Einw. von *Formaldehyd* auf *Anthranilsäureester* nur die B. des *Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylesters*, $CH_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$, beobachtet hatte (J. pr. Chem. [2] **63**. 244; C. **1901**. I. 1369) glaubte H. ERDMANN in einer bald darauf erschienen Publikation (J. pr. Chem. [2] **63**. 387; C. **1901**. II. 348), unter wesentlich gleichen Bedingungen *Methylenanthranilsäuremethylester*, $CH_2:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$, erhalten zu haben; in einer späteren Notiz (J. pr. Chem. [2] **63**. 569; C. **1901**. II. 474) beschreibt er noch eine dritte *Verbindung*

$C_{17}H_{18}O_4N_2 + H_2O$, u. giebt an, daſs bei der Rk. nach einander zuerst die B. des Methylenanthranilsäureesters, dann der Verb. $C_{17}H_{18}O_4N_2 + H_2O$ und zuletzt der Diphenylmethylendiamindicarbonsäureester stattfinden. Vf. hat bei neuen Verss., die genau unter den von ihm und den von ERDMANN beschriebenen Bedingungen ausgeführt wurden, nur die B. des *Diphenylmethylendiamindicarbonsäuremethylesters*, $C_{17}H_{18}O_4N_2$, beobachten können. Schöne, monokline Krystalle, die langsam erhitzt bei 116—118°, rasch erhitzt gegen 120° schm. Ein Gewichtsverlust tritt beim Stehen über Schwefelsäure nicht ein. Bei 110° zers. sich die Verb. allmählich. Weder die Methylenverb., noch das Additionsprod. von Formaldehyd an 2 Mol. Anthranilsäureester wurde je beobachtet. Daſs unter wesentlich anderen Bedingungen aus den genannten Komponenten auch andere Prodd. gewonnen werden, hat Vf. angedeutet u. C. GOLDSCHMIDT (Chem.-Ztg. **1902**. 179; C. **1902**. I. 809) genauer erwiesen. (J. pr. Chem. [2] **65**. 533—36. 30/5. Dresden. Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) RASSOW.

M. Tiffeneau, *Über die Wanderung der Phenylgruppe des Phenyläthylens und seiner Derivate.* Aus der Unters. von BOUGAULT über die Einw. von HgO und $AgNO_3$ auf die Jodhydrine der Verbb. $R\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (keine Rk.), $R\cdot CH:CH\cdot CH_3$ [B. von Aldehyden $R\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$] und des Styrols (B. von Phenylacetaldehyd) konnte geschlossen werden, daſs die Struktur der ursprünglichen Propenylderivate nicht $R\cdot CH:CH\cdot CH_3$, sondern $R\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{smallmatrix}$ oder $R\cdot C<\begin{smallmatrix}CH_3\\ CH_2\end{smallmatrix}$ sei. BÉHAL und Vf. haben jedoch bezüglich des Anethols und Phenylpropylens nachgewiesen, daſs die Propylenderivate dennoch die Struktur $R\cdot CH:CH\cdot CH_3$ besitzen, u. daſs die erwähnte Rk. eine molekulare Umlagerung hervorruft, die z. B. in der Umwandlung der Methoäthenylkette $R\cdot C(CH_3):CH_2$ in die lineare Kette $R\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ zu Tage tritt. — Vf. weist an einer Reihe von Beispielen nach, daſs sowohl die Herst. der linearen Verkettung, wie die Verzweigung in den angegebenen Fällen durch die Wanderung der Phenylgruppe veranlaſst wird.

Das Jodhydrin des a. Diphenyläthylens, $(C_6H_5)_2C:CH_2$, liefert bei der Einw. von $AgNO_3$ Desoxybenzoin, das Jodhydrin des Methoäthenylbenzols, $C_6H_5\cdot C(CH_3):CH_2$, Phenylaceton, das Jodhydrin des Isobutenylbenzols, $C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)_2$, Dimethylphenylacetaldehyd vom Kp. 205°. — Die B. des Phenylacetaldehyds aus dem Jodhydrin des Styrols läſst sich, wenn man die Äthylenoxydphase betrachtet, sowohl durch die Wanderung eines H-Atoms, als auch der C_6H_5-Gruppe erklären:

Der erstere Fall scheint bei der Einw. von 25%ig. H_2SO_4 auf die Glykole mit mindestens einer primären Alkoholgruppe typisch zu sein (Übergang des Phenylglykols in Phenylacetaldehyd, des Methylphenylglykols in Hydratropaaldehyd), während der letztere Fall bei der Einwirkung von HgO oder $AgNO_3$ auf die Jodhydrine typisch ist.

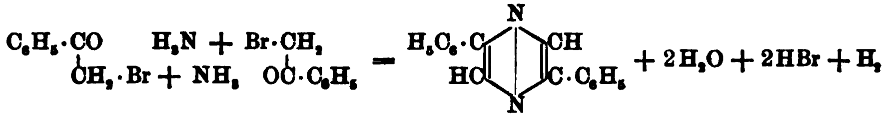
Das ungleichartige Verhalten verschiedener Jodhydrine gegen HgO und $AgNO_3$ hängt lediglich von der Natur der C_6H_5-Gruppe, nicht aber von der Form der Seitenkette ab. Ist die Phenylgruppe nicht substituiert, so werden die Jodhydrine nur von $AgNO_3$ zers., ist sie durch eine oder mehrere OCH_3-Gruppen oder auch in gewissen Fällen durch eine CH_3-Gruppe substituiert, so tritt auch durch HgO Zers. ein. — Noch leichter wie die Phenylgruppe wandert die Tolylgruppe. So liefert das Jodhydrin des a. Phenyltolyläthylens, $C_7H_7\cdot C(C_6H_5):CH_2$, nicht p-Tolylbenzylketon, sondern p-Xylylphenylketon, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, vom F. 94—95°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1505—7. [23/6.*].) DÜSTERBEHN.

F. Kunckell u. F. Vossen, *Einwirkung von Phenylhydrazin und Methylphenylhydrazin auf p-Methyl-α-β-dichlorstyrol.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf p-Methyldichlorstyrol entsteht unter Entfernung der beiden Cl-Atome *p-Tolylglyoxalosazon*, welches von Pechmann auf anderem Wege aus p-Tolylformaldehyd u. Phenylhydrazin erhalten worden war (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2561). Die Rk. erfolgt unter B. reichlicher Mengen NH_3, wie die Vff. annehmen im Sinne nach folgenden Gleichungen:

a. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CCl : CH \cdot Cl + 4 C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 =$
$2 C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2(HCl) + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) : CH \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$
b. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) : CH \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 =$
$C_6H_5NH_2 + NH_3 + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Experimenteller Teil: Man erhitzt p-Methyl-α-β-dichlorstyrol mit der sechsfachen Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, bis die Rk. träger zu werden beginnt, und erhitzt dann noch $^1/_4$ Stunde auf 150°; nach dem Erkalten wäscht man mit W. und verd. Essigsäure, um Phenylhydrazin und sein Chlorhydrat zu entfernen, und saugt die gelbbraune Masse ab. Man erhält das *p-Tolylglyoxalosazon*, $C_{21}H_{20}N_4$. Goldgelbe Nadeln aus A., später aus Bzl.-Lg., F. 146°; reduziert Fehling'sche Lsg. nicht; zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es nötig, die Ausgangsmaterialien in reinem Zustande anzuwenden. Chlorhydrat, $C_{21}H_{20}N_4Cl$, entsteht durch Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung des Osazons. F. 155°. — Leichter als Phenylhydrazon reagiert α-Methylphenylhydrazon mit p-Tolyldichlorstyrol unter Osazonbildung bei 230°. Das *p-Tolylglyoxaldimethylphenylosazon*, $C_{23}H_{24}N_4$, bildet gelbe Nadeln aus Bzl.-Lg. vom F. 208°. Ll. in A. und Bzl. Die ätherische Lsg. färbt sich mit HCl-Gas rot ohne Abscheidung eines Salzes. — Anders erfolgt die Einw. von symm. Methylphenylhydrazin auf das Dichlorstyrol. Es bilden sich gelbe Krystalle vom F. 173—174°, die bedeutend mehr N enthalten, als der Zus. eines Osazons entspricht. Mit der Unters. dieser Substanz sind die Vff. beschäftigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2291—94. 21/6. [11/6.] Rostock. Univ.-Lab.) Hönigsberger.

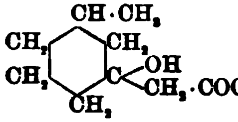
F. Kunckell u. F. Vossen, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf α-β-Dichlorstyrole.* (Vorläufige Mitteilung.) Staedel u. Rügheimer erhielten durch Einw. von NH_3 auf ω-Chloracetophenon, bezw. Bromacetophenon ein *2,5-Diphenylpyrazin* im Sinne folgender Gleichung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 563):

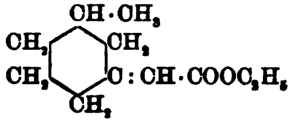


Durch Erhitzen von α-β-Dichlorstyrol mit konz. NH_3 auf 180—200° erzielten die Vff. die gleiche Umsetzung, ohne daſs störende Nebenprodd. auftraten. — Analog entsteht 2,5-Di-p-tolylpyrazin, $C_{18}H_{16}N_2$, aus NH_3 und p-Methyl-α-β-dichlorstyrol. Farblose Blättchen durch mehrfaches Umkrystallisieren aus A. F. 204°. Ll. in Bzl., wl. in A.; ist sublimierbar. — Die Vff. haben auch Hydrazin mit p-Methyldichlorstyrol in Rk. gebracht und eine bei 137° schm. Verb. erhalten, mit deren Unters. sie noch beschäftigt sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2294—95. 21/6. [11/6.] Rostock. Univ.-Lab.) Hönigsberger.

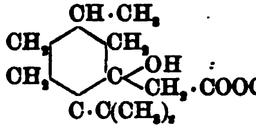
L. Tétry, *Kondensation mit Zink und Jodessigsäureäthylester.* Jodessigsäureäthylester reagiert bei Wasserbadtemperatur in Ggw. von Zinkpulver auf die äquimolekulare Menge β-Methylcyklohexanon zunächst unter B. eines Kondensationsprod., das dann bei der Einw. von W. (20%ig. H_2SO_4) *β-Methylcyklohexanolessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_3$ (I.), farbloses Öl von ziemlich angenehmem Geruch, Kp_9. 119—120°,

D_4^0. 1,0176, liefert. Die Verb. geht beim Erhitzen mit einer Lsg. von wasserfreiem $ZnCl_2$ in Eg. unter Verlust von 1 Mol. W. in *Methyl-1-cyklohexenyl-3,3'-essigsäureäthylester-3*, $C_{11}H_{18}O_2$ (II.), farblose Fl., Kp_9. 97°, D_6^4. 0,9712, über. Die zugehörige *Methyl-1-cyklohexenyl-3,3'-essigsäure-3*, $C_9H_{14}O_2$, ist ein farbloses Öl vom Kp_{18}. 146°.

I. 

II. 

Aus Jodessigsäureäthylester und Pulegon entsteht auf analoge Weise *Pulegolessigsäureäthylester*, $C_{14}H_{24}O_3$ (III.), farbloses Öl von angenehmem Geruch, Kp_9. 142°, D_6^4. 1,0202. Ausbeute schlecht. Bei der Kondensation des Jodessigsäureäthylesters mit Citral entstehen vorwiegend Polymerisationsprodd. Durch sorgsames Fraktionieren des Reaktionsprod. gelang es, in geringer Menge eine Verb. zu isolieren, die 1 Mol. W. weniger enthielt, als die erwartete, u. die Zus. des *Citralidenessigsäureäthylesters*, $C_{14}H_{22}O_2 = C_9H_{15}\cdot CH:CH\cdot COOC_2H_5$, farbloses Öl von citralähnlichem Geruch, Kp_9. 129°, besaß. Neben dieser Verb. entstand ein *Lakton*, $C_{14}H_{20}O_3$, farbloses Öl, Kp_{10}. 160°. Die zugehörige *Citralidenessigsäure*, $C_{12}H_{18}O_2 = C_9H_{15}\cdot CH:CH\cdot COOH$, ist ein farbloses Öl vom Kp_{16}. 175°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 598—603. 20/6. Nancy. Chem. Inst. Lab. von BOUVEAULT.) DÜSTERBEHN.

III. 

W. A. Tilden u. H. Burrows, *Vorläufige Mitteilung über einige neue Derivate des Pinens und anderer Terpene.* Während Pinenmonochlorhydrat bei Entfernung von HCl Camphen, und Pinendichlorhydrat eine Mischung flüssiger Isomeren des Pinens liefert, ist Pinennitrosochlorid die einzige, die Elemente des Pinens enthaltende Verb., aus welcher der KW-stoff regeneriert werden kann. Das so wiedergewonnene Pinen ist aber optisch inaktiv u. läßt sich nicht in zwei optische Isomeren zerlegen (WALLACH, LIEBIG's Ann. **252**. 132; **258**. 344; C. **89**. II. 183; **90**. II. 514). Vff. haben diese Thatsachen durch Wiederholung der Verss. bestätigt und gefunden, daß der regenerierte KW-stoff ein Nitrosochlorid vom F. 110° und ein Benzylnitrolamin vom F. 125° liefert. Besondere Beachtung verdient aber die Inaktivität des aus dem Nitrosochlorid erhaltenen Pinens. Wenn optisch aktives Pinen dieselbe Konstitution besitzt wie inaktives, so würde dies die Existenz zweier asymm. analog gebundenen Kohlenstoffatome im Molekül bedingen. Die von WALLACH, WAGNER und anderen gegebenen Formeln genügen daher zur Erklärung der Thatsachen nicht. Um diese Fragen aufzuklären, haben nun Vff. Verss. angestellt, um neue Derivate des Pinens durch Anfügung von Kohlenstoff in verschiedenen Formen an den ungesättigten Teil des Moleküls zu erhalten und so vielleicht zu Verbb. von bestimmbarer Konstitution zu gelangen. Von den verschiedenen eingeschlagenen Wegen ist bisher nur einer mit Erfolg beschritten worden.

Erhitzt man Pinennitrosochlorid schwach mit der äquivalenten Menge KCN in Ggw. von 90%ig. A., so erhält man in einer Ausbeute von ca. 40% des angewandten Nitrosochlorids eine Verb., welche wahrscheinlich *Pinennitrosocyanid*, $C_{10}H_{16}NOCN$, darstellt. Prismen, F. 171°, ll. in A., Ä., Essigsäure, Toluol, swl. in Lg., unl. in W. Die Konstitution der Verb. ist noch fraglich. Sie wird durch langes Kochen mit 30%iger alkoh. KOH nicht verändert, beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 oder HCl in A. oder Eg. auf 100° aber unter B. nicht krystallisierbarer Prodd. zerstört. Es ist daher zweifelhaft, ob sie ein Nitril darstellt. Bei Digerierung mit alkoh. KOH und Methyljodid entsteht ein sehr leicht in langen, farblosen Prismen krystallisierendes

Methylderivat, $C_{10}H_{15}CH_2 \cdot NO \cdot CN$, F. 67°. Bei Reduktion des Cyanids mit Na in Amyl- oder Äthylalkohol entstand etwas NH_3, ein Cyanid in beträchtlicher Menge und Pinylamin in fast quantitativer Ausbeute. Zink in Ggw. von A. und HCl war dagegen fast ohne Einw., mit Zinkstaub in alkal. Lsg. aber wurde NH_3 u. bei der Dampfdest. ein Öl von campherartigem Geruch erhalten. In allen Fällen entstand bei der Reduktion in kleiner Menge eine nicht näher untersuchte krystallinische, nicht basische Verb.

Pinennitrosocyanid löst sich in konz. H_2SO_4 ohne Färbung, aber unter beträchtlicher Wärmeentw. Beim Verdünnen der Lsg. mit W. fällt die Verb. unverändert aus, erhitzt man aber die H_2SO_4-Lsg. 1—2 Stdn. auf 100°, so bringt W. zunächst keine Fällung hervor, beim Stehen der Fl. aber scheidet sich eine neue *Verbindung* in büschelförmig angeordneten Platten ab; F. ca. 220° unter Zers., l. in wss. KOH und ebenso in HCl. Die Analysen stimmen auf ein Polymerisationsprodukt der Formel $(C_{10}H_{16} \cdot NO \cdot CN)_n$ oder auf eine Verb., welche aus dem entsprechenden Säureamid $C_{10}H_{15}{<}^{CO \cdot NH_2}_{NO}$ durch Eliminierung von W. in folgender Weise resultieren würde:

$$C_{10}H_{15}{<}^{CO \cdot NH_2}_{NO} - H_2O = C_{10}H_{15}{<}^{CO}_{N}{>}N.$$

Welcher Körper hier vorliegt, bedarf fernerer Untersuchung.

Pinennitrosocyanid verflüssigt sich in Berührung mit h. HNO_3 (D. 1,4), aber löst sich nicht; doch entwickelt sich in geringer Menge NO_2. Die Rk. ist in einigen Minuten beendet, und beim Eingiefsen der Mischung in W. scheidet sich ein fester Körper aus, der aus A. in farblosen Prismen krystallisiert. F. 105° unter Zers., unl. in wss. Alkalien. Die Analysen stimmen auf ein *Dinitrocyanid*, $C_{10}H_{15}(NO_2)_2CN$, so dafs zugleich Nitrierung und Oxydation der Nitrosogruppe einzutreten scheint.

Beim Vers., aus Limonennitrosochlorid ein Nitrosocyanid zu erhalten, resultierte ein flüssiges Prod., welches näher untersucht werden soll. Pinenmonochlorhydrat vom F. 128° war auf keine Weise mit KCN oder AgCN zur Rk. zu bringen. Eine alkoh. Lsg. von Dipentendihydrochlorid gab bei 14-tägiger Behandlung mit KCN in der Kälte das flüssige Monochlorhydrat $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, welches bei weiterer Einw. von KCN bei 120° sehr reines Terpinen vom F. 181° lieferte. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 161—64. 25/6. [18/6.*].) FAHRENHORST.

O. Wallach, *Zur Geschichte des Fenchens. Eine Antwort an Herrn Kondakow.* Die Entgegnung richtet sich besonders gegen die den thatsächlichen Verhältnissen nicht entsprechende Darlegung KONDAKOW's (J. pr. Chem. II. **65**. 212ff.) über die Entw. der Anschauungen betreffend die Konstitution der Fenchene, und in erster Linie gegen den von KONDAKOW erhobenen Vorwurf, Vf. habe sich erst unter Aneignung der von ihm (K.) geäufserten Ansichten seine Meinung über die Konstitution dieser KW-stoffe gebildet. Es wird nachgewiesen, dafs die Arbeit, auf deren Ergebnis Vf. sich hauptsächlich bei seinen theoretischen Schlufsfolgerungen gestützt hat und noch stützt, wesentlich früher abgeschlossen (als Diss.) vorgelegen hat, als die erste Veröffentlichung KONDAKOW's über Fenchylchlorid und Fenchen, so dafs eine Beeinflussung durchaus ausgeschlossen ist. Dafs Vf. im Laufe der Zeit seine Anschauungen etwas geändert hat, und z. B. eine früher für unwahrscheinlich gehaltene Formel neuerdings doch wieder diskutiert, erklärt sich einfach durch Berücksichtigung der inzwischen gemachten Erfahrungen.

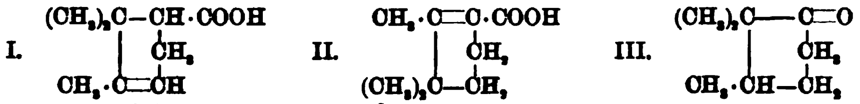
An einigen, den Arbeiten KONDAKOW's über Terpenderivate entnommenen Beispielen zeigt Vf. dann noch, welche mifslichen Verhältnisse sich ergeben, wenn Chemiker in das Arbeitsgebiet anderer eingreifen, ohne den Abschlufs des betreffen-

den Themas durch den früheren Bearbeiter abzuwarten. (J. pr. Chem. II. **65.** 586 bis 596. 29/6.) HELLE.

J. Minguin u. E. Grégoire de Bollemont, *Über die Änderung des Drehungsvermögens der Ester des beständigen l-Borneols.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27.** 593—98. 20/6. — C. **1902.** I. 872.) DÜSTERBEHN.

E. Tardy, *Über einige Fenchonreaktionen.* Das Fenchon vermag mit den Phenolen exothermische Molekularverbb. zu bilden, wobei eine Erhöhung des Drehungsvermögens eintritt. Untersucht wurden die Verbb. mit Phenol, α- u. β-Naphtol, Thymol, Resorcin, Guajakol u. Eugenol. Von diesen Verbb. sind die interessantesten die Naphtofenchone, die aus überschüssigem Fenchon — *α-Naphtofenchon* in abgeplatteten Nadeln vom F. 51°, *β-Naphtofenchon* in großen Prismen vom F. 57° — krystallisieren. Alle übrigen Verbb. sind ölige Prodd. — Mit der äquimolekularen Menge Chloral bildet das Fenchon eine zwischen 25 u. 30° schm. Verb. — Ferner vermag das Fenchon Nitrocellulose zu lösen. Ein Gemisch von 1 Teil der letzteren mit 2 Tln. Fenchon bildet eine gelatineartige M., in der eine chemische Verb. vorzuliegen scheint. Ein mit 10% Fenchon versetzter A. löst Schießbaumwolle zu einer Art von Kollodium. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27.** 603—6. 20/6.) DÜSTERBEHN.

William A. Noyes und Austin M. Patterson, *Camphersäure (elfte Arbeit).* 1. Bestätigung von BREDT's Formel. *Einige Derivate der inaktiven Camphersäure.* Während NOYES (Amer. Chem. J. **23.** 130; **26.** 283; C. **1900.** I. 422; **1901.** II. 927) die α- und β-campholytische S. als stereoisomer verschieden betrachtete, führten die Resultate anderer Forscher zu dem Schluß, daß die Beziehung zwischen den beiden SS. durch die folgenden Formeln (I. und II.) ausgedrückt wird:



I. α-campholytische S. II. β-campholytische S. III.

Danach müßte die Überführung der α- in die β-S. von einer Wanderung einer Methylgruppe von der α- in die β-Stellung, sowie von einem Wechsel der doppelten Bindung begleitet sein. Daß die Umwandlung wirklich so vor sich geht, dafür hat nun Vf. einen neuen entscheidenden Beweis erhalten.

Dihydro-α-campholytische Säure (Amer. Chem. J. **26.** 288; C. **1901.** II. 927) wurde genau derselben Behandlung unterworfen, wie früher die dihydro-β-campholytische S. (Amer. Chem. J. **22.** 262; C. **99.** II. 771). Der Gang der Umwandlung wird durch folgendes Schema dargestellt:

$$C_8H_{15}\cdot COOH \longrightarrow C_8H_{14}{<}^{COOC_2H_5}_{Br} \longrightarrow C_8H_{14}{<}^{COOH}_{OH} \longrightarrow$$
$$C_8H_{14}O \longrightarrow C_8H_{14}:NOH.$$

Der Ester der α-bromdihydrocampholytischen S. wurde durch 10-tägige Behandlung mit Barytwasser in die *α-hydroxydihydrocampholytische Säure* übergeführt; Öl; Ca-Salz ist wl. Diese S. lieferte beim Kochen mit PbO_2 u. verd. H_2SO_4 *2,2,3-Trimethylcyklopentanon*, $C_8H_{14}O$, welches in Form seines *Oxims*, Platten, F. 104°, isoliert wurde. Aus dihydro-β-campholytischer S. war auf gleichem Wege früher (l. c.) 2,3,3-Trimethylcyklopentanon erhalten. Beide Ketone sind, da aus inaktiven SS. dargestellt, inaktiv. Wären nun die beiden campholytischen SS. stereoisomer, so könnten aus ihnen nicht zwei verschiedene inaktive Ketone entstehen. Die einzige Erklärung für die erhaltenen Resultate bietet sich, wenn man der α-campholytischen S. die Formel I. und dem 2,2,3-Trimethylcyklopentanon die Formel III. zuschreibt.

Vf. bespricht einige im Lauf der Unters. zu Tage getretene Thatsachen, welche sich durch die gewöhnlichen stereochemischen Theorien nicht erklären lassen. — Blanc und Blaise (Bull. Soc. Chim. Paris **27**. 71; C. **1902**. I. 585) haben aus α-Campholensäure ein Keton erhalten, welches sie als strukturell verschieden von dem aus dihydro-β-campholytischer S. gewonnenen Keton ansehen. Da aber α-Campholensäure optischaktiv ist, so kann auch das aus ihr gewonnene Keton aktiv und vielleicht nur einer der aktiven Komponenten des aus dihydro-α-campholytischer S. erhaltenen racemischen Ketons sein.

III. Derivate des inaktiven Camphers. Vff. haben i-dihydrohydroxycampholytische S. direkt aus i-Campher dargestellt. Letzterer wurde in Camphersäureanhydrid übergeführt, welches dann in das Imid verwandelt wurde. Aus diesem wurde durch Erhitzen mit NaOH die *i-β-Campheramidsäure*, $C_8H_{14}<^{COOH}_{CONH_2}$, erhalten; Nadeln, F. 178°. — Daraus wurde *i-dihydroaminocampholytische Säure*, $C_8H_{14}<^{COOH}_{NH_2}$, genau nach demselben Prozeſs dargestellt, durch welchen früher (Amer. Chem. J. **16**. 503; C. **95**. I. 50) das aktive Isomere erhalten war. Blättchen, in den Eigenschaften der aktiven Verb. völlig entsprechend. Chloroplatinat ll. *Anhydrid*, $C_8H_{14}<^{CO}_{NH}$, F. 188°, analog dem Anhydrid der aktiven S. — Beim Behandeln der Aminosäure mit 0,5 Mol. H_2SO_4 u. 1 Mol. $NaNO_2$ zers. sie sich unter B. von *i-dihydrohydroxycampholytischer Säure* (F. 173° und nicht, wie früher angegeben, 176°) u. *i-α-campholytischer Säure*. Letztere ist fl., das Amid schm. bei 99°. (Amer. Chem. J. **27**. 425—33. Juni. [2/4.] Terre Haute. Ind. Rose Polytechnic Institute.) Fahrenhorst.

E. Knoevenagel und **J. Arndts**, *Zur Kenntnis des Benzoins*. Das Verhalten des Benzoins gegen Alkalien ist schon vor längerer Zeit Gegenstand mehrfacher Unterss. gewesen (vgl. J. pr. Chem. **98**. 495; Liebig's Ann. **155**. 89; Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1868). Die Vff. haben die bisherigen Resultate nach verschiedenen Richtungen ergänzt. Sie fanden, daſs Benzoin unter Luftabschluſs bei 100° selbst durch 30°/₀ige Kalilauge nicht verändert wird (Vers. I). Mit 60—80°/₀ig. Alkalien, ebenfalls unter Luftabschluſs, erfolgt dagegen vorwiegend Spaltung unter B. von Benzylalkohol und Benzoësäure. Diese Spaltung kann bis zu 40°/₀ vom angewandten Benzoin betragen, wenn bei Temperaturen von 180—200° der gebildete Benzylalkohol durch Wasserdampf entfernt wird (Vers. II), oder wenn bei niederen Temperaturen (120—130°) die Einw. des konz. Alkalis nicht zu lange erfolgt (Vers. III u. IV). Bei längerer Einw. desselben entsteht sowohl bei niederer, wie bei höherer Temperatur neben Benzylalkohol Toluylenhydrat, Hydrobenzoin u. ein Körper der Zus. $C_{14}H_{12}O_2$. Im letzteren Falle scheint danach Benzylalkohol reduzierend auf einen Teil des Benzoins unter B. der bezeichneten Verb. zu wirken; der dabei aus Benzylalkohol entstehende Benzaldehyd wird durch starke KOH wieder in Benzylalkohol u. Benzoësäure verwandelt, so daſs dadurch das Gleichgewicht der Rk. um so mehr im Sinne der B. solcher Reduktionsprodd. des Benzoins verschoben wird. Diese Ansicht wurde experimentell bestätigt, indem von vornherein bestimmte Mengen Benzylalkohol bei der Spaltung des Benzoins zugesetzt wurden (Vers. IX). Die Vff. halten es ferner nicht für unwahrscheinlich, daſs Benzoin bei höherer Temperatur unter dem Einfluſs konz. Alkalien H entwickelt, der die B. der genannten Reduktionsprodd. veranlassen kann. Das gebildete Benzil wird dann in Benzilsäure, die thatsächlich neben Benzoësäure in geringen Mengen auftritt, übergeführt. Ob das Benzil unter diesen Bedingungen mit Benzylalkohol unter B. von Benzoin und Benzaldehyd reagiert, muſs dahingestellt bleiben. — Beim Erhitzen von Benzoin mit festem Ätzkali bei

höheren Temperaturen werden unter Abnahme der Benzylalkoholmengen Desoxybenzoin, Benzhydrol und Benzyldesoxybenzoin gewonnen. —

Vers. I. Die Verss. wurden in einem Glaskolben am langen Rückflußkühler ausgeführt, so daß Luft von außen kaum zutreten konnte. Bis zu 28%ige Kalilauge blieb bei 100° innerhalb 10 Stdn. ohne Einw. auf Benzoin. 40%ige Kalilauge erzeugt als Hauptprodd. Benzoësäure und Benzylalkohol, daneben Hydrobenzoin und Toluylenhydrat.

Vers. II. Kocht man Benzoin mit Kalilauge von 80% am absteigenden Kühler, so erhält man im Destillat Benzylalkohol (30—40%) und geringe Mengen Toluylenhydrat; die im Rückstand bleibende Menge der Benzoësäure macht 50—60% vom angewandten Benzoin aus.

Vers. III. Die Verss. wurden in einer H-Atmosphäre ausgeführt. Benzoin wurde mit 67%ig. KOH 1 Stde. auf 120° erhitzt. Es entstanden Benzoësäure, Benzylalkohol, Hydrobenzoin und Benzil (F. 95°).

Vers. IV. Wie III. bei 125—130° ausgeführt, gaben von 21 g Benzoin 12 g in Alkali unl. Verbb., darunter 8—9 g Benzylalkohol.

Vers. V. Wie Vers. I. mit 60%ig. KOH. Nach 6stündigem Erhitzen wurde überhitzter Wasserdampf durchgeleitet. Das Destillat schied Toluylenhydrat (40% vom angewandten Benzoin) ab.

Verss. VI. Benzoin wurde in einem Nickeltiegel mit 44%ig. KOH 10 Stdn. auf 100° erhitzt. Es entstanden 50% S., 13% Benzylalkohol, 10% Hydrobenzoin und 3% Toluylenhydrat.

Vers. VII. 60 g Benzoin gaben nach 10stündigem Erhitzen mit 80%ig. Kalilauge im Nickeltiegel auf 100° 30 g Benzoësäure, mit wenig Benzilsäure gemischt, 5 g Hydrobenzoin, 10 g Benzylalkohol, 1 g Toluylenhydrat, sowie geringe Mengen eines bei 100° schm. Körpers, der wahrscheinlich Diäthylcarbobenzonsäure, $C_{18}H_{18}O_2$ (Liebig's Ann. **155**. 59; Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1392), darstellt.

Vers. VIII. Mit 80%ig. Kalilauge 9 Stdn. auf 195°. Aus 60 g Benzoin wurden erhalten: 28 g Benzoësäure, 7—8 g Toluylenhydrat, 12 g Benzylalkohol und wenig Hydrobenzoin. Der Benzylalkohol enthielt etwas Tetraphenyläthan.

Vers. IX. Molekulare Mengen Benzoin u. Benzylalkohol, 10 Stdn. unter Rückfluß ohne KOH gekocht, veränderten sich nicht; mit 45%ig. KOH 10 Stdn. auf 100° u. mit 80%ig. 5 Stdn. auf 160° erhitzt, gaben sie Benzoësäure u. Benzilsäure mit den Ausbeuteverhältnissen der früheren Verss. ohne Benzylalkohol. Dagegen stieg die Ausbeute an Hydrobenzoin. 20 g Benzoin und 10 g Benzylalkohol wurden ferner mit 45%ig. Kalilauge auf 100° erwärmt; es entstanden 11 g Benzoësäure, 7 g unreines (4 g reines) Hydrobenzoin, geringe Mengen Isohydrobenzoïn (F. 122°) u. 6 g roher (4 g reiner) Benzylalkohol. Im Destillationsrückstand fand sich ein Körper vom F. 205—207°, wahrscheinlich *Tetraphenyläthan*, vor. Bei in zweiter Linie mit 80%ig. Kalilauge bei 160° ausgeführten Verss. entstand außer den obigen Prodd. auch noch in erheblicher Menge Toluylenhydrat.

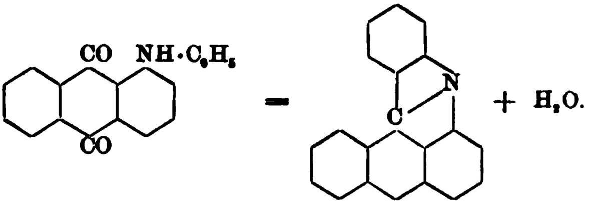
Vers. X. 5 g Benzil u. 10 g Benzylalkohol wurden 10 Stdn. auf über 200° erhitzt. Der letztere reduziert dabei das Benzil zum großen Teil zu Benzoin u. geht selbst in Benzaldehyd über; nach Verss., die diesen ähnlich bei Gegenwart von Kalilauge angestellt wurden, scheint es, als ob Kalilauge das Benzil rascher in Benzilsäure überführt, als es durch Benzylalkohol zu Benzoin reduziert wird.

Vers. XI. 50 g Benzoin u. 14 g trockenes KOH wurden 6 Stdn. auf 240—250° erhitzt. Es entstanden 16 g Benzoësäure, geringe Mengen Benzylalkohol, 1,5 g *Desoxybenzoin* (durch sein Hydrazon, F. 132°, charakterisiert), 1 g *Benzhydrol* und 3 g Benzyldesoxybenzoin (charakterisiert durch sein Oxim, F. 210°). Das letztere verdankt seine Entstehung, wie aus einem besonderen Vers. hervorgeht, einer Kondensation

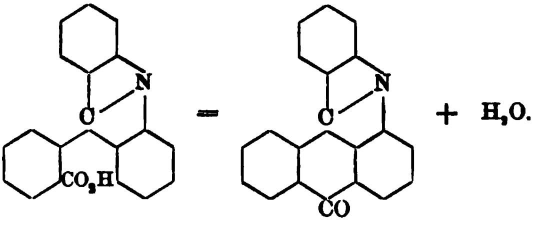
von Benzylalkohol mit Desoxybenzoin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1982—90. 7/6. [17/5.]. Heidelberg. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

R. Engelhardt, *Notiz über einige Säurederivate des 2,3-Methoxynaphtols. 2,3-Methoxynaphtol (2,3-Dioxynaphtalinmonomethyläther)* vom F. 109° lieferte folgende Säureester. *Benzoat*, $C_{17}H_{14}O_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$; weiße Blättchen aus A., F. 133°. — *Salicylat*, $C_{17}H_{14}O_4$; feine Nadeln; F. 138°. — *Valerianat*, $C_{16}H_{18}O_3$ = $C_4H_9O \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$; weiße, weiche Blättchen; F. 76°. — *Acetat*, $C_{13}H_{12}O_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$; Nadeln aus Eg. F. 117°. — *Phosphat*, F. unscharf über 275°. Aus 2,3-Methoxynaphtalin und Phosgen entstehen in alkal. Fl. zwei Verbb., deren eine bei 82° schm. u. in h. A. ll. ist, während die andere vom F. 186° in A. swl., dagegen in h. Bzl. u. Chlf. ll. ist. (J. pr. Chem. [2] **65**. 536. 30/5.) RASSOW.

K. Dammann und **L. Gattermann**, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Anthrachinons.* In einer Reihe von Patenten der Farbenfabriken, vorm. FR. BAYER & Co. in Elberfeld, ist gezeigt worden, daß sich in den verschiedensten Oxyanthrachinonen Hydroxylgruppen bei der Einw. von primären Arylaminen in Ggw. von Kondensationsmitteln durch die Gruppe ·NHAr ersetzen lassen, und daß sich die so entstehenden α-Arylaminoanthrachinone durch wasserentziehende Mittel in basische Verbb. überführen lassen, welche für Akridinderivate angesehen wurden; die Entstehung des einfachsten Vertreters dieser Körperklasse wäre durch folgende Gleichung auszudrücken:



Die Vff. haben jetzt die Richtigkeit dieser Anschauung erwiesen. Es gelang nämlich, das aus α-Anilidoanthrachinon durch Erhitzen mit Orthophosphorsäure entstehende Akridinderivat auch aus der *o-Akridylbenzoësäure* von BERNTHSEN (LIEBIG's Ann. **224**. 45) zu gewinnen, entsprechend der Gleichung:



Zur Ausführung letzterer Synthese wird die o-Akridylbenzoësäure mittels PCl_5 in Nitrobenzollsg. in das Chlorid übergeführt und letzteres in CS_2-Lsg. mit $AlCl_3$ gekocht. Das nach beiden Methoden erhältliche *Akridinderivat* $C_{20}H_{11}ON$ krystallisiert aus Pyridin + Holzgeist in orangeroten Blättern vom F. 206°. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **1**. 325—26. 15/6. Freiburg i. Br. Univ.-Lab.) PRAGER.

E. Aweng, *Über ein lösliches Oxyanthrachinonglucosid aus Barbadosaloë.* Vf. hat aus dem wässerl. Anteil der Barbadosaloe größere Mengen eines Doppelglucosids mit ausgesprochener Oxyanthrachinonrk. isoliert, welches sich analog wie die Doppelglucoside der Frangula u. Sagrada verhielt. So erfolgte beim Kochen mit Salzsäure

Spaltung in Zucker u. eine sich wie das Pseudoemodin aus Frangula verhaltende Verb. Letztere liefs sich in gröfserer Menge aus dem wasserunl. Anteil der Barbadosaloe durch Erschöpfen mit 95%ig. A., Versetzen der Lsg. mit 1/3 Vol. PAe., Filtrieren u. Abdestillieren des Lösungsmittels gewinnen. Durch längeres Kochen mit A. u. Salzsäure oder durch Bromieren zerfiel dieses Pseudoemodin in Emodin u. einen zweiten Körper mit Rhamnetinrk. (Apoth.-Ztg. **17**. 422. 18/6.) DÜSTERBEHN.

P. Bertolo, *Reduktion des Artemisins mit Zinnchlorür.* Behufs weiterer Aufklärung der Analogie von *Santonin* und *Artemisin* (vergl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. II. 111; C. **1901**. II. 937) hat Vf. das letztere zunächst in der von ANDREOCCI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **4**. II. 30) angegebenen Weise reduziert, dabei aber statt einer den santonigen SS. analog konstituierten S. ein in seiner Zus. dem *Santonin* entsprechendes *Produkt* erhalten. Dasselbe entsteht in besserer Ausbeute bei Zufügung von 3 g feingepulvertem Artemisin zu einer bei 0° mit trocknem HCl-Gas gesättigten Lsg. von 20 g Zinnchlorür in 20 ccm rauchender HCl, D. 1,18, in 8-tägiger Einw. Aus sd. A. oder Essigsäure kleine, weifse, harte Nadeln der Zus. $C_{15}H_{18}O_3$, F. 269—270°, l. in Alkalien, aus diesen Lsgg. durch CO_2 wieder fällbar, unl. in W. und in HCl, wl. in Ä., Chlf. und Bzl. In W. suspendiert, bleibt die Substanz mit konz. H_2SO_4 und $FeCl_3$ ungel. unter Braunfärbung und liefert mit sd. Lsgg. von Alkalien oder Erdalkalien die Salze einer einbasischen Oxysäure, die mit HCl oder H_2SO_4 langsam das Lakton zurückbilden. Ba-Salz, $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ba$, weifses, leichtes, flockiges Pulver; seine Lsg. giebt mit $AgNO_3$ das entsprechende Ag-Salz, zersetzliche, glänzende Nadeln, mit Bleiacetat einen im Überschufs des Reaktivs l. weifsen, flockigen Nd., und mit $CuSO_4$ einen grünlichen Nd.; beim Ansäuern mit verd. HCl entsteht, wie beim Bariumsantoninat, kein Nd., doch entzieht Ä. dieser Lsg. eine visköse, krystallinisch werdende M., wahrscheinlich die dem Ba-Salz entsprechende *Säure*, die aber allmählich in das Lakton übergeht. Letzteres (0,5 g) giebt beim Kochen mit Acetanhydrid (5 g) und geschmolzenem, gepulvertem Natriumacetat (1 g) ein *Acetylderivat* $C_{15}H_{17}O_3 \cdot COCH_3$, aus absol. A., bezw. aus Chlf. oder Bzl. und PAe., weifse, glänzende Blättchen oder Nädelchen, F. 205—206°, unl. in W., swl. in Ä. und PAe., die nach dem Kochen mit KOH und Ansäuern mit HCl das ursprüngliche Lakton, F. 269°, zurückbilden. Letzteres dürfte daher anstatt des im Artemisin vorhandenen CO eine phenolartige Hydroxylgruppe enthalten. Beim Schmelzen mit Alkali wird das Reduktionsprod. des Artemisins, ein neues Desmotroposantonin (?), wie die santonigen SS. und auch nach eigenen Verss. des Vf.'s das *Desmotroposantonin*, F. 260°, in das *p-Dimethylnaphtol*, F. 135—136°, gespalten. Das Artemisin selbst liefert wie das Santonin nicht dieses Spaltungsprod., und müfste demnach die Ketogruppe in derselben Stellung wie das Santonin enthalten, eine Annahme, die mit den Resultaten von FREUND und MAI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3717; C. **1902**. I. 45) — deren erste Arbeit (Chem.-Ztg. **22**. 203) übersehen zu haben, Vf. sich entschuldigt — im Widerspruch stände. — Bei der Reduktion des Artemisins mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht ein rechtsdrehendes *Produkt*, F. 275°, unl. in k. Alkalien. Im Gegensatz zum Santonin, das beim Lösen in konz. HCl sich in Desmotroposantonin, F. 260°, verwandelt, erleidet das Artemisin unter analogen Bedingungen anscheinend tiefere Zers. Man erhält schliefslich durch Behandeln mit Na_2CO_3, Fällen mit verd. H_2SO_4 und mehrmaliges Umkrystallisieren aus sd. W. dünne, lange, glänzende *Nadeln*, F. 121—122°, deren alkoh. Lsg. rechts dreht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. I. 486—92. 31/5. Catania. Chem.-pharm. Univ.-Inst.) ROTH.

E. Léger, *Über die Konstitution der Aloine; Vergleich mit derjenigen der Glucoside.* Bei der Einw. von Na_2O_2 auf Barbaloin u. Isobarbaloin (S. 62) entsteht

neben Methylisoxychrysazin Ameisensäure u. eine Aldopentose. Wie aus der Analyse des Barbaloins hervorgeht, ist der Zucker eine Methylaldopentose. Man ist daher berechtigt, das *Barbaloin* u. *Isobarbaloin* als ein unter H_2O-Austritt entstandenes Kondensationsprod. des Methylisoxychrysazins mit einer Methylaldopentose zu betrachten u. dem Barbaloin die Formel $C_6H_2(OH)^6 < (CO)_2 > C_6H(OH)^1(CH_3)^3(O\cdot CH[CH_3]\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHO)^4$ zuzuschreiben. Die ältere Formel des Barbaloins, $C_{16}H_{16}O_7$, ist also durch die neue, $C_{21}H_{20}O_9$, zu ersetzen. Das gleiche gilt für das *Chlorbarbaloin* u. *Acetylchlorbarbaloin*, wo an die Stelle der Formeln $C_{16}H_{13}O_7Cl_3$ u. $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_3O_7Cl_3$ die Ausdrücke $C_{21}H_{16}O_9Cl_4$ u. $C_{21}H_{11}(C_2H_3O)_5O_9Cl_4$ zu setzen sind. — Die Aloine sind optisch aktiv; $\alpha[_D]$ des Barbaloins in Essigätherlsg. = —10,4° (Mittel aus 5 Bestimmungen; p zwischen 0,9416 u. 0,9746), in wss. Lsg. = + 21,4° (p = 1,016), des Isobarbaloins in Essigätherlsg. = —19,4° (p = 0,9073), in wss. Lsg. sehr schwach rechtsdrehend. — Beim Barbaloin ist der Zuckerrest in der 1- oder 4-, beim Isobarbaloin in Übereinstimmung mit seiner leichten Oxydierbarkeit in der 6-Stellung fixiert.

Barbaloin und Isobarbaloin erscheinen demnach als Isomere des *Frangulins*. Während jedoch das letztere als wahres Glucosid durch verd. SS. spaltbar ist, sind erstere es nicht. Man kann daher annehmen, daſs bei der B. des Frangulins das Zuckermolekül die Kondensation durch die Aldehydgruppe im Sinne des Schemas:

$$C_{15}H_7O_2(OH)_2O\cdot \underbrace{CH-CH}_{O}\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CH_3$$

bewerkstelligt hat. — Das *Nataloin* u. *Homonataloin*, die beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 Anilinacetatpapier rötende Dämpfe entw., sind ebenfalls optisch aktiv; $\alpha[_D]$ des Nataloins in Essigätherlsg. = —107,7° (p = 0,5580), des Homonataloins = —112,6° (p = 0,5053). Die einfachste, alle Thatsachen erklärende Formel für Nataloin wäre $C_{23}H_{26}O_{10}$ u. für Homonataloin $C_{22}H_{24}O_{10}$. — Die Aloine scheinen also einer neuen Körperklasse, den durch verd. SS. **nicht** spaltbaren Glucosiden, anzugehören. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1584—86. [30/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. Boes, *Über einige Reaktionen des Hydrocumarons.* Das Hydrocumaron löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe. Die Sulfosäure und deren Salze krystallisieren schlecht. *Hydrocumaronsulfochlorid*, Nadeln aus A., F. 81°. *Hydrocumaronsulfamid*, $C_8H_9O_3NS$, Krystalle aus A., F. 163°. Die Verss. zur Isolierung eines isomeren Sulfamids waren erfolglos. Gegen Halogen verhält sich das Hydrocumaron analog dem Hydrinden; es entstehen zunächst unter n. Druck nicht unzers. sd. Monohalogenhydrocumarone von penetrantem Geruch. Beim Schmelzen des hydrocumaronsulfosauren Na mit KOH entsteht ein Oxykörper, dessen Charakterisierung noch erfolgen wird. (Apoth.-Ztg. **17**. 422. 18/6.) DÜSTERBEHN.

A. Reychler, *Über einige Antipyrinsalze.* Antypyrinchlorhydrat, $C_{11}H_{12}ON_2\cdot HCl$, wird erhalten, wenn man 30 g Antipyrin mit einem Gemisch von 50 ccm A. und 20 ccm konz. HCl auf dem Wasserbade eindampft, den Rückstand mehrere Male in der gleichen Weise mit A. und etwas HCl behandelt, das Prod. mit A.-Ä. und Ä. auswächst und über H_2SO_4 trocknet. Ziemlich dicke, sehr zerflieſsliche Tafeln, F. 158—160°, sll. in W., weniger l. in absolut. A., swl. in Ä. und sd. Bzl.; die wss. Lsg. reagiert stark sauer und läſst sich in Ggw. von Phenolphtaleïn titrieren. — Aus einem sd. Gemisch von 5 Tln. Bzl. und 1. Tl. absolut. A. krystallisiert das Chlorhydrat mit einem Mol. Krystallbzl., $C_{11}H_{12}ON_2\cdot HCl\cdot C_6H_6$, in Form flacher Prismen, sll. in W., weniger l. in Bzl. und Ä. — **d-Camphersulfonsaures Antipyrin**, $C_{11}H_{12}ON_2\cdot C_{10}H_{15}OSO_3H$, scheidet sich aus der Lsg. eines äquimolekularen Gemisches von Antipyrin und d-Camphersulfonsäure in Bzl. beim Erkalten aus und krystallisiert

aus einem Gemisch von 4 Vol. Aceton und 1. Vol. absolut. A. in harten, nicht zerfließlichen, in W. sll. Prismen vom F. 166°. Die wss. Lsg. reagiert auf Lackmuspapier stark sauer, die alkoh. neutral. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 612—15. 20/6.)
DÜSTERBEHN.

T. Tickle u. **J. N. Collie**, *Über einige Hydroxypyronderivate.* Während einer Arbeit über die Konstitution der Mekonsäure haben Vff. zu Vergleichszwecken einige Hydroxypyronderivate dargestellt. Dimethylpyron liefert bei Einw. von H_2O_2 in Ggw. eines Ferrosalzes *Hydroxydimethylpyron* nach der Gleichung:

$$C_7H_8O_2 + H_2O_2 = C_7H_8O_3 + H_2O.$$

Farblose Nadeln aus Wasser, F. 162,5°, sublimiert ohne Zers., giebt mit $FeCl_3$ dunkelviolettblaue Färbung. Das *Acetylderivat*, F. 98°, giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — Aus Mekonsäure entsteht bei Behandlung mit H_2O_2 *Hydroxycomensäure*:

$$C_7H_4O_7 + H_2O_2 = C_6H_4O_6 + CO_2 + H_2O.$$

Lange Nadeln aus W., F. 275°, giebt mit $FeCl_3$ intensiv violette Färbung und ist anscheinend zweibasisch. *Äthylester*, F. 207,5°, *Diacetoxylderivat*, F. 75°. Die S. ist wahrscheinlich identisch mit der von REIBSTEIN (J. pr. Chem. **24**. 286) aus Bromcomensäure und $Ba(OH)_2$ erhaltenen Verb. — Alle Verss., Mekon- oder Hydroxycomensäure durch Oxydation von Chelidonsäure zu erhalten, waren erfolglos. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 170—71. 25/6. [18/6.*].) FAHRENHORST.

Joachim Biehringer und **Wassil Topaloff**, *Über Thiopyronin.* Im Anschluß an Arbeiten über das Pyronin (BIEHRINGER, J. pr. Chem. [2] **54**. 217; C. **96**. II. 1111) haben Vf. die B. und das Verhalten des *Thiopyronins* (vgl. J. R. GEIGY & Co., DRP. 65739) studiert. Darst. des Thiopyronins aus p-Tetramethyldiamidodiphenylmethan. Beim Verschmelzen dieser Base mit Schwefel hat WALLACH (LIEBIG's Ann. **259**. 302) Tetramethyldiamidothiobenzophenon erhalten; die Einführung des Schwefels in die aromatischen Reste gelingt ebensowenig, wenn man Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Schwefelwasserstoff behandelt und das bei der Reduktion gebildete Merkaptan in eine cyklische Verb. überzuführen versucht; weiterhin gelingt es nicht, mit Aluminiumsulfat und Natriumthiosulfat eine Thiosulfosäure und daraus durch Oxydation Thiopyronin zu gewinnen. Das für das GEIGY'sche Verf. nötige *Schwefelsesquioxyd* wurde durch Einrühren von 60 g trockenen Schwefelblumen in 600 g rauch. Schwefelsäure von 25°/₀ Anhydrid bereitet; dabei trat zuerst blaue, dann grüne, schließlich braune Färbung auf (Die braune Lsg. spaltet beim Stehen bald SO_2 ab; in W. eingegossen, scheidet sie Schwefelmilch und SO_2 ab; von reinem Oleum wird sie mit grüner, dann blauer Farbe aufgenommen; mit Silbernitrat giebt sie einen gelben, allmählich braun werdenden Nd. Beim Stehen scheidet sie Schwefel ab; in verschlossenem Glase wird sie nach längerer Zeit heller und giebt dann mit W. keine Schwefelabscheidung, mit Silbernitrat einen weißen Nd. Die blaue Fl. ist eine Lsg. von Schwefelsesquioxyd in Oleum; die braune eine Lsg. von kolloidalem Schwefel im Sesquioxyd, und das Grün ist eine Mischfarbe). In die braune Lsg. von Sesquisulfid (660 g) wird bei 30—35° *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* (60 g) eingerührt und nach einigen Stunden die orangegelbe Fl. in W. gegossen; die Leukobase ist dann schon durch die Schwefelsäure vollständig zur Farbbase oxydiert; nach Filtration vom unveränderten Schwefel (54,8 g) wird der Farbstoff als Chlorzinkdoppelsalz (rotgefärbte, metallisch grünglänzende Blättchen oder lange Nadeln; Ausbeute 43 g) gefällt. Die Mutterlaugen enthalten unverändertes Tetramethyldiamidodiphenylmethan und das zugehörige Benzhydrol. Beim Versetzen des Chlorzinkdoppelsalzes mit Natronlauge fällt die *Farbbase* als violetter flockiger Nd.; sie ist aber durch Tetramethyldiamidothioxanthon verunreinigt. Die Base ist

in w. A., Aceton, Chlf. ll., h. Bzl. mit roter Farbe und schwacher gelber Fluorescenz wl., in Lg. unl. In alkoh. Lsg. findet durch Spuren von Natronlauge schnelle Umwandlung in das 3, 6-Tetramethyldiamidothioxanthon statt. Chlorhydrat, $C_{17}H_{20}N_2S\cdot Cl_2$; B. aus der mit Ammoniak gefällten Base durch rauchende Salzsäure goldgrünglänzende Nadeln; F. 245° unter Zers.; in W. und A. ll. mit roter Farbe und gelber Fluorescenz. Das Monochlorhydrat war nicht zu erhalten; von ihm leitet sich aber das Platinsalz ab. $(C_{17}H_{18}N_2S\cdot HCl)_2PtCl_4$; grünglänzende Nadeln. *Leukobase des Thiopyronins*, $C_{17}H_{20}N_2S$. B. aus dem Chlorzinkdoppelsalz des Farbstoffes durch Zinkstaub in h. verd. Salzsäure; Fällung mit Ammoniak, Aufnehmen in Ä., Versetzen mit A., Abdestillieren des Ä. und Fällen der mit Schwefelblumen entfärbten Lsg. mit W. Farblose, büschelig vereinigte Nadeln oder Blättchen, F. 130°. Wird leicht wieder zur Farbbase oxydiert.

3,6-Tetramethyldiamidothioxanthon, $C_{17}H_{18}ON_2S$. B. aus der Farbbase durch alkal. Permanganat oder durch Erwärmen der alkoh. Lsg. mit Natronlauge, wobei nach der Gleichung:

$$2C_{17}H_{20}ON_2S = C_{17}H_{18}ON_2S + C_{17}H_{20}N_2S + H_2O$$

nebenher die Leukobase entsteht. Trennung durch Lösen in wenig Chlf. und Eingiefsen in A. Gelbe Prismen aus A.-Bzl. F. nach dem Trocknen im Anilinbad 288°. Ist teilweise unzers. flüchtig. Enthält aus Chlf. frisch krystallisiert 2 Mol. Chlf. und wird dann an der Luft trübe. In h. A., Essigester, Lg. swl., in h. Bzl. und Aceton swl., in h. Chlf. ll. Die Lsgg. sind gelb, die in Lg. ist farblos; die alkoh. Lsg. fluoresziert blau, aber 5—6 mal schwächer als die des Tetramethyldiamidoxanthons. Das Thioxanthon wird von konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz aufgenommen, ebenso von Eg.; beim Verdünnen geht die Fluorescenz in blau über und verschwindet schliefslich, indem die in sehr verd. SS. unl. Base ausfällt. Die Überführung in 3, 6-Dioxythioxanthon durch verd. Schwefelsäure bei 160—170° gelang nicht. $C_{17}H_{18}ON_2S\cdot 2HCl + 3^1/_2 H_2O$; strahlig krystallinische, rotgelbe M.; in verd. SS. mit rotgelber Farbe l., $(C_{17}H_{18}ON_2S\cdot 2HCl)_2PtCl_4$; büschelig angeordnete gelbe Nadeln. Bromwasserstoffsaures Salz des Tribromids, $C_{17}H_{15}ON_2SBr_3\cdot HBr$. B. aus dem Thioxanthon durch Brom in Eg. Tafelige Krystalle, F. 235°. Liefert mit Ammoniak das freie *Tribromid*, $C_{17}H_{15}ON_2SBr_3$. Rote Blättchen aus Aceton. (Wird fortgesetzt). (J. pr. Chem. [2] **65**. 499—511 30/5. Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. f. analyt. u. techn. Chemie.) RASSOW.

Hans Meyer, *Über α-Cyanpyridin.* Die vom Vf. (Monatshefte f. Chemie **22**. 109; C. **1901**. I. 1052) aus Pyridincarbonsäuren u. Thionylchlorid dargestellten Säurechloride der Pyridinreihe bilden ein geeignetes Material zur Gewinnung weiterer, bisher schwer oder gar nicht zugänglicher Pyridinderivate. Durch Eintragen von Pikolinsäurechlorid in konz. wss. NH_3 erhält man das aus Pikolinsäureäthylester nur in schlechter Ausbeute zu gewinnende *Pikolinsäureamid*, $CH{<}{\substack{CH\cdot CH\\ CH—N}}{>}C\cdot CONH_2$, welches durch Erhitzen mit der $1^1/_2$-fachen theoretischen Menge Thionylchlorid im Rohr auf 90—100° nach der Gleichung:

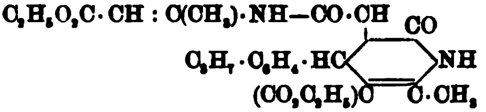
$$C_5H_4N\cdot CONH_2 + SOCl_2 = C_5H_4N\cdot CN + SO_2 + 2HCl$$

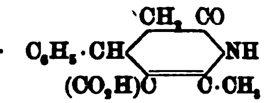
n *α-Cyanpyridin*, $CH{<}{\substack{CH—CH\\ CH—N}}{>}C\cdot CN$, übergeführt wird. Das *α*-Cyanpyridin bildet lange, farblose Nadeln (aus Ä.), F. 26°, Kp. 212—215°, sll. in W., A., Ä.; es ist schon bei Zimmertemperatur merklich flüchtig und besitzt angenehmen, an Benzaldehyd und Cumarin erinnernden Geruch. — Pt-Salz, $(C_6H_4N_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, orangerote Kryställchen, zwl. in W., ohne eigentlichen F. — Au-Salz, $C_6H_4N_2\cdot HCl\cdot AuCl_3$, glänzende, citronengelbe Nadeln (aus verd. HCl), F. 190°, swl. in W., leichter l. in

verd. HCl. — Zum Vergleich wurden die Goldsalze der *Pikolinsäure*, des Pikolinsäureamids u. des *α-Aminopyridins* dargestellt; das Au-Salz der Pikolinsäure bildet strohgelbe, in W. zll. Blättchen, die bei 200° schmelzen und bei 204° sich unter stürmischer Gasentw. zersetzen; das Au-Salz des Pikolinsäureamids ist ein wl., hellgelbes Krystallpulver, das bei ca. 215° sintert, aber erst bei viel höherer Temperatur schm.; das Au-Salz des α-Aminopyridins bildet wl., granatrote Nadeln (aus starker HCl) vom F. 231°. — Verseifung des α-Cyanpyridins mit konz. HCl im Rohr bei 120° liefert NH_4Cl und Pikolinsäure. (Monatshefte f. Chemie **23**. 437—42. 26/6. [13/3.*] Prag. Chem. Lab. der k. k. deutschen Univ.) HENLE.

E. Knoevenagel und **R. Brunswig**, *Synthesen in der Pyridinreihe. (IV. Mitteilung.) Über eine Erweiterung der Hantzsch'schen Dihydropyridinsynthese.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 761. 767. 1025; C. **98**. I. 1121. 1122. 1280.) In der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand wurde gezeigt, daſs durch Kondensation gleicher Moleküle Benzalmalonester und β-Aminocrotonsäureester Methyphenyloxydihydropyridindicarbonsäureester entsteht. Die Vff. fanden nun, daſs die Rk. in gleicher Weise verallgemeinerungsfähig ist, wie die HANTZSCH'sche Dihydropyridinsynthese. Es wurden Cuminyliden- und Äthylidenmalonester nach dieser Richtung hin untersucht. Es ist bisher noch nicht gelungen, die erhaltenen Dihydropyridinderivate zu Körpern der Pyridinreihe zu dehydrieren. Die Rk. findet bei Alkylidenmalonestern der Fettreihe leichter statt (bei Zimmertemperatur) als bei solchen der aromatischen Reihe (durch Erhitzen am besten im Vakuum); gleich laufend damit findet bei den entstehenden Dihydrooxypyridinen, wenn sie Alphyle enthalten, durch hydrolysierende Mittel auch viel leichter neben dem Hydroxyl, bezw. der Ketogruppe wieder Ringsprengung statt als bei den Arylderivaten.

Kondensation von Cuminylidenmalonester mit β-Aminocrotonsäureester. Die Kondensation gleicher Moleküle der beiden Verbb., wie beim Benzalmalonester, gelang nicht. Dagegen entstehen durch 12-stündiges Erhitzen von 1 Mol. Cuminylidenmalonester mit 2 Mol. β-Aminocrotonester auf 140—155° bei 30—50 mm Druck weiſse Krystalle einer Verb. $C_{28}H_{32}O_6N_2$ (I.), vom F. 166—168°. (F. 172° durch fraktionierte Krystallisation aus A.) Ll. in h. Chlf.; l. in h. A.; wl. in Aceton, Eg.; unl. in Ä. u. Lg. Unl. in kalten Ätzalkalien, kohlensauren Alkalien und NH_3; beim Erhitzen mit 20%iger NaOH wird sie unter NH_3-Abspaltung verharzt; durch 8-stündiges Erhitzen mit konz. HCl auf 110—120° geht die Verb. über in *γ-Isopropylphenyldihydro-α-pikolon-β-carbonsäureester*, $C_{18}H_{23}O_3N$; wird auch erhalten durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Na-Acetat auf die vorige Verb. F. 182—183°. Ll. in h. Eg. und k. Chlf., l. in A. und Bzl.; wl. in Lg.; unl. in Ä. Unl. in kohlensauren Alkalien, NH_3 und k. Ätzalkalien; sowie in k. konz. HCl; durch Erhitzen mit konz. Alkali tritt Verharzung ein; durch Erwärmen mit 8%igem NaOH geht er in Lsg. und scheidet beim Ansäuern ein weiſses Pulver, F. 120°, ab. Nach Erfahrungen, welche die Vff. später beim Abbau des früher beschriebenen Phenyldihydropikolondicarbonsäureester, $C_{18}H_{21}O_5N$, und seines Kondensationsprod. mit β-Aminocrotonsäureester, $C_{24}H_{18}O_6N_2$ (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 762; C. **98**. I. 1121), machten, scheint in dem weiſsen Pulver, unreines p-Isopropyldihydro-α-pikolon vorzuliegen. — Die Vff. haben dann den Abbau der in der früheren Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 762) dargestellten Verbb. ausgeführt. Der Ester $C_{24}H_{26}O_6N_2$, aus Phenyldihydropikolondicarbonsäureester und β-Aminocrotonsäureester dargestellt, liefert beim Erhitzen mit 20%iger HCl auf 100° eine Verb. vom F. 217—219°, die nicht näher untersucht wurde. — *Phenyldihydropikolondicarbonsäureester*, $C_{18}H_{21}O_5N$, gab beim raschen Erhitzen mit 8%iger NaOH neben geringen Mengen Phenylacetobuttersäure in fast quantitativer Ausbeute *γ-Phenyldihydro-α-pikolon-β-carbonsäure*, $C_{13}H_{13}O_3N$ (II.). Sll. in h. A. und Eg.; ll. in h. Aceton; wl.

I. 

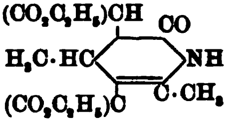
II. 

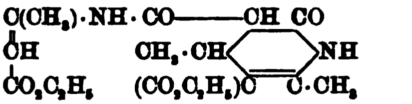
in Ä. und k. Bzl. Ll. ferner in NH_3, weniger gut in verd. NaOH. Ag-Salz, $C_{18}H_{18}O_3NAg$, weifs, ll. in NH_3. — Die Esterifizierung mit HCl in alkoh. Lsg. gelang nicht, ebenso wenig gelangen Verss., die S. in ein Pyridinderivat überzuführen. Mit HCl auf 100° erhitzt, entsteht *β*-Phenyl-*γ*-acetylbuttersäure, F. 85°. Beim Schm. auf 190° erhält man neben unveränderter S. *γ-Phenyldihydro-α-pikolon*, $C_{12}H_{13}ON$, Krystalle aus Chlf. und verd. Essigsäure. F. 271—273°. Ll. in h. Chlf. u. Eg.; l. in h. A.; wl. in Bzl.

Trioxychinaldincarbonsäureester, $C_{18}H_{18}O_5N$, erhält man regelmäfsig, wenn man die Einw. von *β*-Aminocrotonsäureester auf Cuminylidenmalonester bei Temperaturen über 160° vornimmt. Gelbliche Nadeln vom F. 268—269°. Identisch mit dem von Knoevenagel u. Fries (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 774; C. **98**. I. 1122) erhaltenen Prod. Die B. erklärt sich dadurch, dafs Cuminylidenmalonester bei der hohen Temperatur teilweise in Cuminol u. Malonester gespalten wird; Malonester reagiert dann mit *β*-Aminocrotonester unter B. obiger Verb.

Kondensation von Äthylidenmalonester mit *β*-Aminocrotonsäureester. Man überläfst molekulare Mengen der beiden Verbb. bei Zimmertemperatur 8 Tage sich selbst, am besten in einem Vakuumexsikkator; nach dieser Zeit ist die Reaktionsmasse nahezu vollkommen erstarrt. Man erhält als Reaktionsprod. *Dihydro-α-lutidondicarbonsäureester*, $C_{13}H_{19}O_5N$ (III.). Krystalle aus Ä. vom F. 54—54,5°. Wl. in W., sonst ll., unl. in Alkalien; durch Erhitzen mit 4%igem Alkali wird er gespalten; HCl zers. ihn bereits in der Kälte; ist nicht ganz unzers. destillierbar; es bildet sich dabei in geringer Menge Äthylidenacetessigester. — Erhitzt man den Ester mit der 4-fachen Menge 20%iger HCl auf 110—115°, so entsteht eine ölige, N-freie S. deren Silbersalz die Formel $C_8H_{10}O_5Ag_2$ besitzt; demselben scheint demnach eine *β-Methyl-δ-pentanon-α,α-dicarbonsäure*, $C_8H_{12}O_5$, zu entsprechen. Diäthylester, $C_{12}H_{20}O_5$. Kp_{18}. 150—170° nicht ohne Zers. — Durch Erhitzen der S. auf 120° entsteht unter CO_2-Abspaltung *Methylacetylbuttersäure*, $C_7H_{12}O_3$ (*δ*-Keto-*β*-methylpentandicarbonsäure), Kp_{11}. 153—154°, riecht wie Kräuterkäse. — Äthylester, $C_9H_{16}O_3$. Kp_{18}. 110—111°. Zur genaueren Identifizierung des Esters u. damit der S. wurde der letztere in bereits bekanntes Methyldihydroresorcin und letzteres in Methylenbisdihydroresorcin übergeführt.

Durch Einw. von 2 Mol. *β*-Aminocrotonester auf 1 Mol. Äthylidenmalonester wird eine Verb. $C_{17}H_{24}O_6N_2$ erhalten. F. 155—157°. Sie besitzt Formel IV. Ll.

III. 

IV. 

in Chlf., Eg., A.; wl. in Ä. u. Lg.; unl. in k. Alkalien; beim Kochen mit 8%igem Alkali wird sie zers.; mit 20%iger HCl auf 100° erhitzt, entsteht vermutlich *γ*-Methyldihydropikolon-*β*-carbonsäureester (F. 196—197°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2172 bis 2184. 21/3. [4/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Hönigsberger.

A. Eibner und **H. Merkel**, *Über ein Isomeres des Chinophtalons.* Vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2311; C. **1901**. II. 485) berichtete Eibner über eine bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit *Chinaldin* erhaltene Substanz, welche von dem bekannten Chinophtalon von Jakobsen und Reimer (F. 234°) ver-

schieden ist. In der vorliegenden Abhandlung teilen die Vff. das Vorläufige ihrer Unterss. mit.

Zur Darstellung der Verb. $C_{18}H_{11}O_2N$ schmilzt man gleiche Moleküle Phtalsäureanhydrid u. Chinaldin zusammen und erhitzt vorsichtig auf 160°. Die erhaltene Schmelze krystallisiert beim Anrühren mit A. unter Ausscheidung hellgelber Nadeln — die noch eingehend untersucht werden —, welche nach kurzer Zeit unter Volumverminderung in ein goldgelbes Pulver übergehen. Krystalle aus Chlf.-A.; F. 186°; ll. in Chlf. und Bzl., wl. in A. Aus A. erhält man orangegelbe, monokline Tafeln, aus Chlf. und Bzl. dagegen zunächst trichitenförmige, pleochroitische, schwefelgelbe Krystalle, welche in Lsg. in erstere Modifikation übergehen. Chemisch sind beide Modifikationen identisch. Die Kombination erfolgt auch schon bei Wasserbadtemperatur. Die Ausbeute beträgt 10—17%, im letzteren Falle 20%. Bei Temperaturen über 160° bildet sich Chinophtalon. Die Verb. ist l. in konz. H_2SO_4 mit roter, in rauchender H_2SO_4 mit rotgelber Farbe; erstere Lsg. kann erwärmt werden, ohne dafs Isomerisation erfolgt. Ähnlich verhält sie sich gegen konz. HCl; durch dreistündiges Erhitzen über den F. des Chinophtalons (240—250°) geht die Verb. in letzteres über; mit Benzaldehyd liefert sie ein Additionsprod. Die Lsg. in rauchender H_2SO_4 wird beim Erwärmen dunkelgelbrot, wie die des Chinophtalons; Ausfärbungen mit dem daraus erhaltenen Natriumsalz besitzen dieselbe Farbe, wie die mit Chinolingelb erhaltenen. Dafs die neue Verb. (F. 186°) das labile Isomere ist, folgt daraus, dafs sie schon unter gelinderen Bedingungen, wie Chinophtalon, durch chemische Mittel verändert wird. Mit alkoh. NH_3 bei 100° liefert sie *Phtalamid*, $C_8H_8O_2N_2$, F. 220°, neben Chinaldin; mit Anilin bildet sie ohne Kondensationsmittel *Phtalanil*, $C_{14}H_9O_2N$, F. 207°, ebenfalls neben grofsen Mengen von Chinaldin; mit Phenylhydrazin liefert sie nach kurzem Kochen neben Chinaldin *Phtalylphenylhydrazin*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, F. 178 bis 179°; mit Hydroxylamin neben Chinaldin wahrscheinlich ein Hydroxylaminderivat. Mit Brom in Chlf. gel. entsteht eine Verb. $C_{18}H_{11}O_2NBr_2$ (F. 200° unscharf), die nicht den Charakter eines Perbromids besitzt; ist luftbeständig; wl. in Chlf. und durch Kochen mit W. und A. unveränderlich; durch NH_3 wird sie entbromt und in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt. — Die Vff. halten Stereoisomerie oder Polymerie zwischen Chinophtalon und der neuen Verb. für ausgeschlossen; sie können daher nur strukturisomer sein. Die Einw. von NH_3, Anilin und Phenylhydrazin auf die neue Verb. scheint sich ohne Wasserabspaltung nur durch Verdrängung des Chinaldinrests zu vollziehen. — Die Vff. geben noch an, dafs der F. des bisher bekannten reinsten Chinophtalons durch Kochen des letzteren mit Anilin auf 239—240° steigt, was auf einen Gehalt an „*Isochinophtalon*", wie die Vff. die neue isomere Verb. bezeichnen, hinweist. — Auch p-Toluchinaldin und Phtalsäureanhydrid geben unter geeigneten Bedingungen ein von dem bekannten p-Toluchinophtalon verschiedenes Prod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2297—2301. 21/6. [10/6.] München. Organ.-chem. Lab. der techn. Hochschule.) HÖNIGSBERGER.

A. Ladenburg, *Umwandlung von Tropidin in Tropin.* Der Vf. hält nach wie vor die von WILLSTÄTTER (S. 131) angezweifelte Behauptung aufrecht, dafs es ihm früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1780) gelungen ist, Tropidin durch Bromwasserstoff direkt in Tropin überzuführen. Er hat, wie WILLSTÄTTER behauptet, früher nicht nur mit verd. HBr in der Kälte, sondern auch mit rauchender S. und bei höherer Temperatur gearbeitet, und unter letzteren Bedingungen sei die Ausbeute an mit Wasserdampf nicht flüchtiger Base, d. i. Tropin, beträchtlich besser gewesen. Der experimentelle Beweis der B. sei durch die Eigenschaften der Ester und des Platinsalzes der entstandenen Verb. vollkommen erbracht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2295—97. 21/6. [27/5.].) HÖNIGSBERGER.

Arpád v. Pecsics, *Über das Allocinchonin.* Vf. hat das Verhalten des Allocin-

chonins gegenüber Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid u. PCl_5, u. weiter gegenüber Jodmethyl studiert. Durch sein Verhalten gegen die drei erstgenannten Reagenzien erweist sich das Allocinchonin als Hydroxylverb. Mit Essigsäureanhydrid reagiert es unter B. eines Acetylderivats, $C_{19}H_{21}ON_2 \cdot C_2H_3O$, weiſse, plattenförmige Krystalle (aus Lg.), F. 92—94°, ll. in A., Ä., Bzl. — Benzoylchlorid liefert ein Benzoylderivat, $C_{19}H_{21}ON_2 \cdot COC_6H_5$, weiſse, nadelförmige Krystalle (aus Ä.), F. 118—119°. Chlorhydrat, $C_{26}H_{26}O_2N_2 \cdot HCl$, farblose, prismatische Säulen (aus w. 50%ig. A.), F. 223°, ll. in h. W. u. A.; krystallisiert mit 2 Mol. H_2O, die es bei 105°, wie auch durch längeres Verweilen an der Luft verliert. — PCl_5 ersetzt die Hydroxylgruppe des Allocinchonins durch Cl, es resultiert eine Base von der Zus. $C_{19}H_{21}N_2Cl$, weiſse, amorphe M., die sich beim Erhitzen, ohne flüssig zu werden, zers. Chlorhydrat, weiſse Krystalle (aus A.).

Erwärmt man äquimolekulare Mengen von Allocinchonin, in CH_3OH suspendiert, u. CH_3J im Rohr bei Wasserbadtemperatur, so erhält man *Monojodmethylallocinchonin*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$, weiſse Platten oder Nadeln, F. 245°, ll. in h. W. und A., wl. in CH_3OH. — Aus 2 Mol. CH_3J und 1 Mol. Allocinchonin, welch letzteres zweckmäſsig mit Bzl. verd. wird, resultiert *Dijodmethylallocinchonin*, $C_{19}H_{22}ON_2(CH_3J)_2 + 2H_2O$, rote Nadeln (aus W.) oder granatfarbige, anscheinend monokline Krystalle (aus A.), F. 235°, ll. in h. W. u. w. A.; durch Trocknen bei 105°, wie auch durch Liegen an der Luft zerfallen die Krystalle zu einem orangegelben Pulver. — Durch Zufügen einer konz. KJ-Lsg. zu alkoh. Allocinchoninchlorhydratlsg. wurde *Allocinchoninjodhydrat*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot HJ + H_2O$, dargestellt, weiſse, säulenförmige Krystalle (aus W.), ll. in A., weniger l. in CH_3OH. Läſst man auf diesen Körper im Rohr bei Wasserbadtemperatur 1 Mol. CH_3J einwirken, so erhält man *Jodmethylallocinchoninjodhydrat*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot HJ \cdot CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$, citronengelbe Nadeln (aus h. W.), F. 250—253°, ll. in A., wl. in CH_3OH, unl. in Ä. Alle Verss., aus dieser Verb. HJ abzuspalten und so zu dem entsprechenden freien Jodmethylallocinchonin zu gelangen, waren erfolglos. — Verreibt man das obengenannte Monojodmethylallocinchonin mit H_2O u. HJ, so entsteht ein mit vorstehendem Salz isomeres, aber nicht identisches *Jodmethylallocinchoninjodhydrat*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot CH_3J \cdot HJ$, gelbe, groſs ausgebildete Plattendrusen (aus w. W.), die ohne W. krystallisieren; F. ca. 232°, ll. in h. W., wl. in k. W., l. in A. u. CH_3OH. — Die angeführten Rkk. machen es sehr wahrscheinlich, daſs das Allocinchonin als bitertiäre Base aufzufassen ist. (Monatshefte f. Chemie 23. 443—54. 26/6. [13/3.*]. Graz. Chem. Inst. der Univ.) Henle.

Zd. H. Skraup u. **R. Zwerger**, *Zur Konstitution des Allocinchonins.* Behufs Erforschung der Konstitution des Allocinchonins haben die Vff. dasselbe der Oxydation, sowohl mit CrO_3 wie auch mit $KMnO_4$, unterworfen. Die Oxydation mit CrO_3 liefert als Hauptprod. *Cinchoninsäure*, an flüchtigen Oxydationsprodd. wurden CO_2, Ameisensäure u. Essigsäure aufgefunden. Das Auftreten der Cinchoninsäure beweist, daſs auch im Allocinchonin ein Chinolinkern vorhanden u. an die zweite Hälfte des Moleküls ebenso gebunden ist, wie im Cinchonin u. dem α- u. β-i-Cinchonin. Die Cinchoninsäure wurde aus der von den genannten flüchtigen Prodd. befreiten Oxydationsfl. in Form ihres Cu-Salzes abgeschieden, die Filtrate vom cinchoninsauren Cu in Barytsalze verwandelt u. diese durch A. in einen l. u. einen unl. Teil zerlegt. Während die Reindarstellung einer Verb. aus dem in A. unl. Teil nicht gelang u. lediglich festgestellt werden konnte, daſs derselbe ein optisch inaktives Chlorhydrat liefert, also die optisch aktive Cincholoiponsäure, die event. hätte vorliegen können, nicht enthält, lieſsen sich aus dem alkohollöslichen Teil zwei weitere Oxydationsprodd. in Form ihrer Pt-Salze isolieren, das von Skraup bei der Oxydation des Cinchonins aufgefundene *Kynurin* u. weiter eine mit dem Merochinen u. dem β-i-Merochinen isomere Verb. von der Zus. $C_9H_{15}O_2N$, welche *Allomerochinen* ge-

nannt werden soll. Eine genauere Unters. dieser Verb. hat bisher nicht ausgeführt werden können. Mit Zn-Staub erhitzt, liefert sie ein Öl von pyridinartigem Geruch. Das Chlorhydrat krystallisiert in büschelförmig gruppierten Nadeln, ist sll. in W. u. A. u. zeigt $[\alpha]_D = -114°$ (1,222 g in 16,5746 g H_2O). — Pt-Salz, $(C_9H_{15}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, mkr. Säulen u. Prismen (aus W.), F. 210—211°, ll. in h. W., weniger l. in k. W., unl. in A. — Au-Salz, $C_9H_{15}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, feine Nädelchen (aus w. W.), F. 165—166°, swl. in k. W., sll. in A.

Die Oxydation des Allocinchonins mit $KMnO_4$ verlief ergebnislos, es konnte lediglich die Ggw. von Ameisensäure im Reaktionsgemisch sichergestellt werden. Auch die Oxydation des *β*-i-Cinchonins mit $KMnO_4$ lieferte, von Ameisensäure u. Essigsäure abgesehen, keine faſsbaren Prodd. Eine unter gleichen Bedingungen bewirkte Oxydation des Cinchonins, Allocinchonins u. des *α*- u. *β*-i-Cinchonins ergab, daſs Cinchonin u. Allocinchonin von $KMnO_4$ weit rascher angegriffen werden, als die beiden Isobasen. (Monatshefte f. Chemie **23**. 455—68. 26/6. [13/3.*]. Graz. Chem. Inst. der Univ.) Henle.

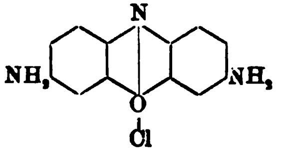
Richard Möhlau, K. Klimmer und **Edm. Kahl**, *Über die Farbstoffe der Capriblaugruppe.* Als Farbstoffe der Capriblaugruppe lassen sich die Salze des symmetrisch diamidierten Phenazoxoniums u. dessen durch Ersatz von Amid- und von Kernwasserstoff durch Kohlenwasserstoffradikale resultierende Derivate bezeichnen. Das Anfangsglied der Gruppe ist das noch unbekannte Diaminophenazoxoniumchlorid (I.). Der technisch wichtigste Farbstoff der Gruppe, *Capriblau G.O.N*, entsteht durch Einw. von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Diäthyl-m-amidokresol und ist das Chlorzinkdoppelsalz des *Dimethyldiäthyldiamidophenotolazoxoniumchlorids.*

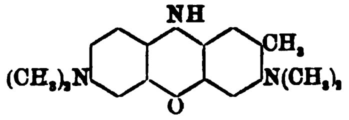
Die Vff. besprechen zunächst die Darst. und Eigenschaften der zur Herst. der Farbstoffe dienenden, noch nicht beschriebenen Ausgangsmaterialien. *p-Nitrodimethyl-o-toluidin*, $(CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^4(NMe_2)^2$, durch Nitrieren von Dimethyl-o-toluidin in konz. Schwefelsäure gewonnen, siedet bei 280° unter teilweiser Zers.; es ist in Essigsäure, Mineralsäuren und in den meisten organ. Mitteln ll. Durch Reduktion desselben mit Zinn u. Salzsäure entsteht *p-Amidodimethyl-o-toluidin*, $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^4(NMe_2)^2$, welches aus der Reaktionsfl. nach dem Alkalisieren durch Dampfdestillation in Ggw. von CO_2 isoliert wird. Es bildet ein Öl vom Kp. 248° (unkorr.); ll. in SS. u. organ. Mitteln. Das Sulfat, $C_9H_{14}N_2 \cdot H_2SO_4$, krystallisiert aus A. in glänzenden Krystallen vom F. 209°; das Chlorhydrat, $C_9H_{14}N_2 \cdot 2HCl$, schm. bei 208°; es ist in W. u. A. ll.; in Aceton unl. Essigsäureanhydrid führt die Base in das *Acetylderivat*, $(CH_3)^1 \cdot C_6H_3(NH \cdot C_2H_3O)^4(NMe_2)^2$, über; Nadeln aus PAe.; F. 103°; ll. Zur Darst. des *Dimethyl-m-amidokresols* wird das p-Amidodimethyl-o-toluidin in schwefelsaurer Lsg. bei 0° diazotiert und die Diazolsg. mit bei 140° siedender Schwefelsäure verkocht. Ein zweites Herstellungsverf. des Dimethyl-m-amidokresols geht von der *Dimethyl-o-toluidin-p-sulfonsäure*, $(CH_3)^1C_6H_3(NMe_2)^2(SO_3H)^4$, aus, welche durch Einwirkung von 1800 g rauchender Schwefelsäure von 25°/₀ SO_3 auf 250 g Dimethyl-o-toluidin bei höchstens +5° erhalten wird. Durch Verschmelzen von 150 g des Kaliumsalzes der Sulfosäure mit 200 g Ätzkali und 25 g W. entsteht das *Dimethyl-m-amidokresol*, $(CH_3)^1C_6H_3(NMe_2)^2(OH)^4$, in einer Ausbeute von 70°/₀ der Theorie (nach Abzug unverändert gebliebener Sulfonsäure). Es schm. bei 46° und siedet bei 253°, in SS. u. Alkalien, sowie in organ. Mitteln ist es ll. Das Chlorhydrat, $C_9H_{13}ON \cdot HCl$, bildet rhomboedrische Krystalle vom F. 213°, ll. in W. und A., unl. in Aceton, Chlf. Das *Acetylderivat*, $(CH_3)^1C_6H_3(NMe_2)^2(O \cdot CO \cdot CH_3)^4$, ist eine ll. Fl., Kp_{20}. 195°, das *Benzoylderivat*, $(CH_3)^1C_6H_3(NMe_2)^2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)^4$, bildet vierseitige Blätter (aus A.) vom F. 46°; ll. Läſst man salpetrige S. auf Dimethyl-m-amidokresol in wss. Lsg. in Ggw. überschüssiger Salzsäure einwirken, so entsteht unter Abspaltung von Dimethylamin das *Dinitrosokresorcin*, $(CH_3)^1C_6H(:O)_2^{2,4}(:NOH)_2^{3,5}$, von v. Kosta-

NECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20.** 3135. Durch Vereinigung molekularer Mengen von krystallisiertem Dimethylamidokresolchlorhydrat u. Natriumnitrit, in W. gelöst, bei 0° entsteht hingegen freies *Nitrosodimethylamidokresol*, $(CH_3)^1C_6H_2(NMe_2)^3(OH)^4(NO)^5$, in quantitativer Ausbeute. Es bildet rotbraune Nadeln (aus Bzl.); F. 102°, ll. in A., Bzl., Essigsäure, Pyridin, Chlf., wl. in W. und Ä. Das Chlorhydrat, $C_9H_{12}O_2N_2\cdot HCl$, schm. gegen 170°; seine wss. Lsg. ist infolge partieller Dissociation rot gefärbt. Das Na-Salz, $Na\cdot C_9H_{11}O_2N_2$, löst sich in W. u. A. mit blutroter Farbe.

Die Verarbeitung des Diäthyl-o-toluidins erfolgt in analoger Weise wie diejenige der methylierten Base. *p-Nitrodiäthyl-o-toluidin*, $(CH_3)^1C_6H_3(NAe_2)^2(NO_2)^4$, ist ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl vom Kp. 283° (unkorr.). — *p-Amidodiäthyl-o-toluidin*, $(CH_3)^1C_6H_3(NAe_2)^2(NH_2)^4$, ist ein gelbes Öl, welches im CO_2-Strom bei 259° destillierbar ist; das Chlorhydrat, $C_{11}H_{18}N_2\cdot 2HCl\cdot H_2O$, schm. bei 213—215° unter Zers. — *Diäthyl-m-amido-p-kresol*, $(CH_3)^1C_6H_3(NAe_2)^3(OH)^4$, destilliert im CO_2-Strom bei 259 bis 261° (unkorr.) u. bildet ein schwach gelbes, an der Luft sich rötendes Öl. Durch Verdunsten der benzolischen Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur kann man es in Krystallen vom F. 46° erhalten; mit Wasserdämpfen ist es flüchtig; das Chlorhydrat, $C_{11}H_{17}ON\cdot HCl$, bildet rhomboedrische Krystalle (aus A.) vom F. 187°. Das *Benzoylderivat*, $(CH_3)^1C_6H_3(NAe_2)^3(O\cdot CO\cdot C_6H_5)^4$, krystallisiert aus A. in rhombischen bei 36° schm. Prismen. — *Diäthyl-o-toluidin-p-sulfonsäure*, $(CH_3)^1C_6H_3(NAe_2)^2(SO_3H)^4$, krystallisiert aus W. mit 1 Mol. H_2O in sechsseitigen, rhombischen Blättchen, wl. in k. W. und A. Das K-Salz, $K\cdot C_{11}H_{16}O_3NS$, bildet krystallwasserhaltige Blättchen aus A. von 95%.

Tetramethyldiamidophenotolazoxoniumchlorid, $C_{17}H_{20}ON_3Cl$, entsteht aus Dimethyl-m-amidokresol u. Nitrosodimethylanilin in sd. Eg. Das entsprechende *Jodid*, $C_{17}H_{20}ON_3J$, krystallisiert aus A. in violetten Nadeln; wl. in W., leichter in A., Aceton, Chlf. mit grünlichblauer Farbe; die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist schmutzigrotviolett u. wird beim Verdünnen erst rot, dann violett, dann blau. In verd. und konz. Salzsäure löst es sich mit rotvioletter Farbe; Alkalien verändern die Farbe der k., wss. Lsg. wenig; beim Kochen tritt Dimethylamingeruch auf, und es entsteht ein blauer Nd. Durch Reduktion mit Zn + HCl entsteht *Tetramethyldiamidophenotoloxazin* (II.) ein

I. 

II. 

grauweißes Krystallpulver, das sich leicht in den Farbstoff zurückverwandelt. — *Dimethyldiäthyldiamidophenotolazoxoniumjodid*, $C_{19}H_{24}ON_3J$ (aus Dimethyl-m-amidokresol u. Nitrosodiäthylanilin hergestellt) krystallisiert aus A. in violettblauen Krystallen; es löst sich in W., A., Eg. mit mehr rötlichblauer Farbe als das Tetramethylderivat. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist rotbraun. — Das *isomere Dimethyldiäthyldiamidophenotolazoxoniumjodid*, $C_{19}H_{24}ON_3J$ (aus Diäthyl-m-amidophenol und Nitrosodimethylanilin hergestellt), löst sich in W., A., Aceton, Eg. mit grünlichblauer Farbe; von dem Isomeren ist es durch größere Löslichkeit in W. und durch die rotviolette Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure verschieden. Das entsprechende Chlorzinkdoppelsalz ist das Capriblau G.O.N des Handels. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **1.** 313—24. 15/6. Dresden. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Ladislaus v. Rhorer, *Über die Bestimmung des Säurebindungsvermögens der Eiweißstoffe.* Nach COHNHEIM u. KRIEGER (Z. Biolog. **40.** 95; C. **1900.** I. 996) läßt sich das Säurebindungsvermögen der Eiweißstoffe durch Fällung mit Alkaloid-

reagenzien in folgender Weise bestimmen. Fügt man zu einer salzsauren Eiweißlsg. ein **Neutralsalz** des betreffenden Fällungsmittels, z. B. Calciumphosphowolframat, so vollzieht sich eine Umsetzung, die sich z. B. durch folgende Gleichung veranschaulichen läßt:

Salzsaures Eiweiß + Calciumphosphowolframat = $CaCl_2$ + Eiweißphosphowolframat;

derjenige Teil der S., welcher an das Eiweiß gebunden war, wird also durch Ca neutralisiert, und man findet daher beim Zurücktitrieren der freien S. (im Filtrate von dem Eiweißnd.) um so viel weniger S., als dem Säurebindungsvermögen des angewandten Eiweißkörpers entspricht. Cohnheim und Krieger und später Erb (Z. Biolog. **41**. 309; C. **1901**. I. 359) haben nun mittels dieses Verf. gefunden, daß die Menge der vom Eiweiß gebundenen S. mit dem Säureüberschusse wachse, und haben dies Ergebnis auf die Zurückdrängung der Hydrolyse durch den Säureüberschuß zurückgeführt. Dieser Erklärungsvers. ist unrichtig, denn Methoden, die auf der Entfernung einer der Komponenten beruhen, können zur Bestimmung eines stationären Gleichgewichtes nicht dienen. Vielmehr handelt es sich bei der beobachteten Abweichung nur um **Versuchsfehler**, da sich Phosphorwolframsäure, wie Vf. zeigt, nicht mit hinreichender Genauigkeit titrieren läßt. Wendet man statt des Calciumphosphowolframates eiweißfällende Salze an, deren S. leicht titrierbar ist, z. B. Jodquecksilberjodkalium, so findet man die gebundene Säuremenge bei genauem Auswaschen der Eiweißndd. mit CO_2-freiem dest. W. innerhalb der weitesten Grenzen des Säureüberschusses **konstant**.

Auch von der Natur des Fällungsmittels ist die von einem Eiweißstoffe gebundene Säuremenge unabhängig; so erhält man z. B. die gleichen Werte, gleichviel ob man nun Jokquecksilberjodkalium oder Calciumpikrat anwendet. Die von Cohnheim und Krieger mitgeteilten abweichenden Resultate beruhen abermals auf Versuchsfehlern.

Endlich macht Vf. darauf aufmerksam, daß die Eiweißstoffe, gleich dem Glykokoll (Bredig), als **amphotere Elektrolyte** und nicht als Pseudosäuren u. Pseudobasen (Cohnheim) aufzufassen sind. Die wichtigsten Kriterien, welche den letzteren nach Hantzsch zukommen — zeitliches Neutralisationsphänomen, abnorme Neutralisation, geringe Hydrolyse der Salze — fehlen den Eiweißkörpern, deren Salze im Gegenteil sehr starke Hydrolyse zeigen. (Pflüger's Arch. **90**. 368—88. Budapest. Lab. v. L. Liebermann u. St. Bugarszky). Burian.

Physiologische Chemie.

U. Suzuki, *Rohrzucker in den Samen von Gingko biloba und Camellia theifera.* Der sichere Nachweis von Rohrzucker gelang nach der Methode von E. Schulze. Die Samen von Gingko biloba enthielten fast 6% l. Zucker, von denen $^5/_6$ erst nach der Inversion Fehling'sche Lsg. reduzierten. Außerdem sind noch geringe Mengen andere Zucker vorhanden, die schwächer drehen und in A. schwerer l. sind. Die Ausbeute an *Rohrzucker* aus den Samen von Camellia theifera betrug 5% der Samentrockensubstanz. Derartig hohe Gehaltszahlen sind nach Vf. in Samen noch nicht gefunden worden. (Bull. Coll. Agric. Tokio **4**. 350—51. März.) Mach.

O. Hesse, *Beiträge zur Kenntnis der Flechten u. ihrer charakteristischen Bestandteile.* (VII. Mitteilung; vgl. J. pr. Chem. [2] **63**. 521; C. **1901**. II. 489) **Usnea ceratina** Ach. von javanischen Chinarinden enthielt *Usnarsäure*, *d-Usninsäure*, *Parellsäure*, ($C_{21}H_{18}O_9$ + H_2O; feine weiße Nadeln aus A.) und eine indifferente Substanz (kleine weiße Krystalle aus A., F. 226°), die in alkoh. Lsg. von Eisenchlorid purpurviolett

gefärbt wird und vom Vf. *Ceratin* genannt wurde. — **Usnea barbata** α) **florida** (L) **Fr.** von ceylonischen Chinarinden enthielt *d-Usninsäure, Usnarsäure, Usnarin* und nicht unbeträchtliche Mengen *Parellsäure.* — **Usnea barbata** β) **hirta** (L.) **Fr.** von ceylonischen Chinarinden enthielt statt *Parellsäure Barbatinsäure.* — **Alectoria articulata** (LINK) von javanischen u. jamaicanischen Chinarinden gab an Ä. geringe Mengen *d-Usninsäure* und *Usnarsäure* ab. — **Alectoria canariensis** von Chinarinden aus Jamaica enthielt *Usnarsäure* und *d-Usninsäure*, [α] + 489,1° (in Chlf.; C = 1,668; t = 15°). Die vom Vf. aus Usninsäure gewonnene *Usnidinsäure* wurde mit dem Prod., das SALKOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 8. 459; LIEBIG's Ann. **314**. 109. **349**. 393; C. **1901**. I. 330. **1902**. I. 434) durch Schm. von Usninsäure mit Kali u. etwas W. gewonnen hat, verglichen u. ebenfalls mit der *Pyrousnetinsäure* u. *Pyrousninsäure* von PATERNÒ (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **1882**. **1883**; Jahresber. f. Chem. **83**. 897). Vf. hält die von ihm früher beschriebene S. für identisch mit der von SALKOWSKI und führt die vorhandenen Unterschiede auf mangelhafte Reinheit der S. von SALKOWSKI zurück; er giebt eine etwas modifizierte Darstellungsmethode und leitet aus den Analysen statt der früheren Formel $C_{18}H_{18}O_8$, die Formel $(C_{14}H_{14}O_6)_2 + 3H_2O$ ab. Darst. 20 g Kalilauge von 50% werden mit 4 g Usninsäure überschichtet, die Luft aus dem Gefäfs durch Wasserstoff verdrängt, dann unter gelindem Erwärmen die S. in Kali gelöst und die M. 1/2 Stunde auf 75—80° erhitzt. Die Rk. nach der Gleichung: $C_{18}H_{16}O_7 + 2H_2O = C_{14}H_{14}O_6 + C_3H_6O + CO_2$ beginnt sofort mit Aufschäumen (Entweichen von Aceton) und Rotfärbung. Nach dem Ansäuern in Wasserstoffatmosphäre durch Salzsäure nimmt man die Ausscheidung in Ä. auf, extrahiert den beim Verdampfen des Ä. hinterbleibenden krystallinischem Rückstand mit Chlf. zur Entfernung von Usninsäure und krystallisiert ihn aus verd. Eg. um. Reinigung durch das in verd. A. wl. Natriumsalz. Hübsche, weifse Nadeln. F. bei langsamem Erhitzen 187—192°, bei schnellem bis 195°. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Mol.-Gew. bis 278; gef. durch Kp.-Erhöhung von Aceton 268, 272, 281; durch Titration in A. unter Einleiten von Wasserstoff 263. In h. W. etwas l., in Aceton und h. Eg. ll., in verd. Essigsäure wl. Die wss. Lsg. wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, die alkoh. intensiv tintenblau. Die Salze sind luftbeständig. Kaliumsalz, blafsgelbe Nadeln aus verd. h. A. $Na \cdot C_{14}H_{13}O_6 + 2H_2O$; kleine gelbliche Nadeln; in k. W. ll. unter geringer Hydrolyse; in A. wl. Die Lsgg. der Alkalisalze färben sich beim Stehen in Gegenwart von überschüssigen Alkalien grün, dann braun unter Absorption von Sauerstoff. $Ba(C_{14}H_{13}O_6)_2 + 3H_2O$; sternförmig gruppierte Nadeln; in h. W. zl. Silbersalz, gelatinös-flockiger, weifser Nd.; wird am Licht braun; scheidet bei längerem Kochen mit W. etwas Silber ab. Eisenoxydsalz schmutziggelber flockiger, Nd.; in W. unl., in A. mit blauer Farbe l. — *Usnidol*, $C_{13}H_{14}O_4$. B. beim Schmelzen von Usnidinsäure in einem Wasserstoffstrom unter Kohlensäureentwickelung als gelbliches Sublimat:

$$C_{14}H_{14}O_6 = C_{13}H_{14}O_4 + CO_2.$$

Hübsche gelbe Nadeln aus verd. A. F. 176°. In h. W. wl., in A., Aceton u. Ä. ll. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ blau.

Durch besondere Verss. wies Vf. nach, dafs die *Pyrousnetinsäure* von PATERNÒ mit Usnidinsäure identisch ist; auch die unter etwas anderen Umständen (durch Kochen von Usninsäure mit 50%igem Kali) bereitete *Pyrousnisäure* ist nur Usnidinsäure, vermischt mit etwas Usnidol. Desgleichen sind die von PATERNÒ unterschiedlich beschriebenen *Acetylierungsprodukte* der Pyrousninsäure und Pyrousnetinsäure identisch. Dagegen haben die Sublimationsprodd. der Usnidinsäure von SALKOWSKI (F. 176°) u. PATERNÒ (*Usnetol*, F. 179°, und *Usneol*, F. 175°) einen höheren Kohlenstoffgehalt als das *Usnidol* des Vf.'s und sind daher vielleicht nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{14}O_6 = C_{12}H_{14}O_3 + CO_2 + CO$$

entstanden. Da die Säure $C_{14}H_{14}O_8$ nicht durch einfaches Erhitzen von Uninsäure, sondern durch Kali gebildet wird, hält Vf. die Bezeichnungen Pyrousninsäure und Pyrousnetinsäure für unangebracht und behält die von ihm gewählte, Usnidinsäure, bei.

Cornicularia rangiformis (Ach.) liefert, mit Ä. extrahiert, eine gefärbte Lsg., aus der in Kaliumbicarbonatlösung *Rangiformsäure* (F. 104°) übergeht. — Evernia divaricata (L.) Ach. von Brand (Vorarlberg) enthält die vom Vf. beschriebene *Divaricatsäure*, aber entgegen den Beobachtungen von Zopf (Liebig's Ann. **297**. 303. **317**. 137; C. **97**. II. 953. **1901**. II. 487) keine d-Usninsäure. — Evernia prunastri (L.) Ach. enthält neben *Atranorin* und *Everninsäure* nur dann *Usninsäure*, wenn sie auf Fichten gewachsen ist. — Ramalia yemensis (Ach.) aus Argentinien liefert nur Spuren von SS., unter denen *d-Usninsäure* und eine in Nädelchen krystallisierende S., die sich mit Eisenchlorid purpurrot färbt, nachgewiesen wurden. — Aus Cladonia alicornis (Leight.) Flk. liefs sich nur *d-Usninsäure* vom F. 196° isolieren. — In Cetraria pinastri (Scop.) Ach. fand Vf. bei erneuter Unters. *Chrysocetrarsäure*, viel Vulpinsäure und wenig l-Usninsäure. — Inbetreff des in Sticta aurata (Ach.) und Sticta Desfontainii α) munda DC. von Zopf gefundenen Stictaurins hält Vf. daran fest, dafs dieses ein Gemisch von *Pulvinsäureanhydrid* und *Calycin* ist, und da diese beiden Komponenten optisch inaktiv sind, bezweifelt er auch die von Salkowski (Liebig's Ann. **319**. 393; C. **1902**. I. 434) beschriebene Aktivität des Stictaurins. — Ob in Parmelia saxatilis γ) omphalodes (L.) Fr. = Parmelia saxatilis β) phaeotropa Wallroth die von Knop beschriebene *Lobarsäure* oder, wie Zopf berichtet, *Usnetinsäure* vorhanden ist, konnte Verf. aus Mangel an Material vorläufig nicht entscheiden. — Parmelia glabra (Nyl.) = Parmelia olivacea (L.) Ach, α) glabra (Schaer) von Teinach ergab erhebliche Mengen *Lecanorsäure*. — Parmelia sordida (Ach.) enthält Lecanorsäure, ihre Markschicht wird durch mäfsige Mengen Chlorkalklsg. rot gefärbt. — In Physcia caesia (Hoffm.) Nylander fand Vf. nur *Atranorin* und *Zeorin* (farblose Doppelpyramiden aus A.; F. 235°; reagiert nicht mit Phenylhydrazin); die von Zopf erwähnte Hämatommsäure (richtiger Hämatommsäureäthylester) ist wahrscheinlich durch Zers. von Atranorin entstanden. — In Physcia obscura (Ehrh.) Nyl. β) saxicola Mass. von Vorarlberg und in Peltigera aphthosa (L.) Hoffm. von Todtmoos fand Vf. keine charakteristischen Bestandteile. — Neophromium laevigatum α) genuinum Kbr. enthält in sehr geringer Menge eine krystallinische S., die in A. ll. ist, sich mit Eisenchlorid grünbraun, nicht aber mit Chlorkalk färbt. — Aus Placodium circinatum (Pers.) Kbr. α) radiosum Hoffm. konnte Vf. eine wl. S. isolieren, die sich als *Salacinsäure*, $C_{30}H_{24}O_{16}$, herausstellte. — In Placodium gypsaceum (Sm.) Kbr. ist entgegen den Angaben von Zopf neben *Parellsäure* keine Usninsäure nachzuweisen. — Callopisma aurantiacum (Lightf.) β) flavovirescens (Hoffm.) = Callopisma flavovirescens (Mass.) lieferte neben etwas Nephromin (?) das schon von Zopf darin gefundene *Physcion*, F. 207—208°.

Haematomma coccineum var. abortivum (Hepp), bei Teinache im Schwarzwald gesammelt, ergab bei der Extraktion mit Ä. eine bedeutende krystallinische Abscheidung; den im Ä. gelösten Stoffen läfst sich durch Kaliumbicarbonat eine S. entziehen, die Vf. als *Coccinsäure* bezeichnet. *Coccinsäure*, $C_{21}H_{18}O_{13}$ + $3H_2O$. Feine, weifse Nädelchen aus Eg. Färbt sich bei 250°, schm. unter Zers. bei 262 bis 264°. In A. wl., in Ä. und h. Eg. zwl. Die alkoh. Lsg. wird durch Eisenchlorid königsblau, durch Chlorkalklsg. nicht gefärbt. Konz. Schwefelsäure löst farblos; die Fl. wird beim Erwärmen grünviolett. — Die in $KHCO_3$ unl. Substanzen lassen sich trennen in einen in h. Essigsäure wl. Anteil (Hämatommin) und Atranorin u. in eine ll. Verb.: Hämatommidin. *Hämatommidin* wird aus der essigsauren Lsg. durch Soda

ausgefällt. Kleine, weifse Nädelchen aus A. F. 194—196°. In Ä., Bzl., Aceton u. h. Eg. ll., in k. A. wl. Die neutrale alkoh. Lsg. giebt mit Eisenchlorid u. mit Chlorkalk keine Färbung. Ist auch in sd. Alkalien unl. Wird von konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen. — *Hämatommin*, $C_{10}H_{18}O$, wird von Atranorin durch w. Sodalsg. und Kalilauge befreit. Weifses Krystallpulver aus Eg. durch etwas W. F. 143—144°. In Ä. und A. zwl., in Eg. wl. In Alkalien unl. Die alkoh. Lsg. färbt sich weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalklsg. Vf. vermutet, dafs das Leiphämin von ZOPF (LIEBIG's Ann. **321**; C. **1902**. I. 940) identisch ist mit Hämatommidin, vielleicht aber noch etwas Hämatommin enthält.

Aus Ochrolechia pallescenz (L.) Kbr. (γ) parella (L.) = Lecanora parella Schaer konnte Vf. keine Lecanorsäure oder Parellsäure (vgl. SCHUNCK, LIEBIG's Ann. **54**. 274) isolieren, hingegen erhielt er eine neue S., die er *Ochrolechiasäure* nennt. Weifse, mkr. kleine Nadeln, die etwa 10 % Krystallwasser enthalten und bei 120° getrocknet bei 280° schmelzen. In heifsem A. und Bzl. zwl., in h. Eg. ll., in Ä. wl. Die alkoh. Lsg. wird durch Eisenchlorid purpurn, durch Chlorkalk nicht gefärbt. Ist in Kalilauge ll., in Ammoniak zwl.; die Lsg. giebt mit Chlorbarium und Silbernitrat weifse, flockige Ndd. Durch sd. Barytwasser wird die S. unter Abscheidung von Bariumcarbonat zers. Vf. vermutet, dafs SCHUNCK eine andere Flechte untersucht hat. In Psora testacea Hoffm., Psora lurida (Ach.) Kbr., Psora Limprichtii Stein, Thalloedema coeruleonigricans Lightfoot und Collena polycarpum (SCHAER) KREMPELHUBER, alle bei Brand in Voralberg gesammelt, konnte Vf. keine chemisch interessanten Substanzen entdecken. (Wird fortgesetzt.) (J. pr. Chem. [2] **65**. 537—63. 12/6. [20/3.] Feuerbach bei Stuttgart.) RASSOW.

C. Kimoto, *Flüchtiges Öl des Holzes von Cryptomeria Japonica.* Das im Geruch an Pfefferminze erinnernde Holz, das zur Herst. von Sakefässern benutzt wird, um dem Getränk ein gewisses Aroma zu verleihen, enthält ein ätherisches Öl, das Vf. durch Dest. mit W. isolierte und, da Krystallisation nicht erfolgte, durch fraktionierte Dest. reinigte. Die den angenehmsten Geruch zeigende Hauptfraktion ging zwischen 260 und 270° über. Die Elementarzus. entsprach der Formel $C_{28}H_{48}O$. Vf. vermutet, dafs die Verb. ein campherähnlicher, den Triterpenen oder den Cholesterinen nahestehender Körper ist, und schlägt für sie, nach dem japanischen Namen der Pflanze, die Bezeichnung *Sugiol* vor. Das Sugiol ist ein neutrales Öl, fast unl. in W., ll. in A., Ä und Chfl., Kp. 264°, D.0,935. Es liefert keine krystallisierende Acetyl- oder Hydrazonverb., reduziert jedoch im Dunkeln sehr leicht alkoh. Ag-Lsg. (Bull. Coll. Agric. Tokio **4**. 403—5. März.) MACH.

H. Uno, *Gehalt an löslichem Albumin in verschiedenen Pflanzenteilen.* Vf. bestimmte in verschiedenen Pflanzen das in dem Safte der einzelnen Pflanzenteile (Wurzeln, Stengel, Blätter, Blüten) enthaltene, l., durch Erhitzen koagulierbare Albumin, das jedenfalls die Rolle eines Reservestoffs zum Aufbau der Zellen spielt. Die gleichen Gewichtsmengen der frischen Objekte wurden mit Sand verrieben, mit W. extrahiert, und der beim Erhitzen unter Zugabe von etwas verd. HNO_3 entstehende Nd. auf gewogenem Filter gesammelt. In den meisten Fällen waren die Blätter, ausgenommen die der Leguminosen, am reichsten an l. Albumin. Die Wurzeln von Erbse, Bohne, Klee und Lathyrus palustris enthielten wesentlich mehr als die anderer Pflanzen, was auf das Vorhandensein der nicht entfernten Wurzelknöllchen zurückzuführen sein dürfte. Bemerkenswert war ferner der relativ hohe Albumingehalt der Wurzeln des Leins und der auffallend niedrige Gehalt der Leinblätter. Die Stengel enthalten im allgemeinen erheblich weniger l. Albumin als die übrigen Teile. In wie weit das Blühen den Gehalt an l. Albumin beeinflufst, läfst

sich noch nicht entscheiden. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Bull. Coll. Agric. Tokio 4. 391—93. März.) MACH.

Jaroslav Kastner, *Zuckerkomponenten des Crocins und Pikrocrocins.* Die Natur der Zuckerkomponenten des Farbstoffes Crocin und des Bitterstoffes Pikrocrocin, beide in Crocus sativa, L., vorkommend, ist noch nicht sichergestellt. Die Unters. der thunlichst isolierten und der Hydrolyse unterworfenen Körper ergab, dafs die Zuckerkomponente in beiden Fällen d-Glucose ist. Dafür spricht die starke Rechtsdrehung der Legg., die besonders bei Crocin mit der der d-Glucose übereinstimmt, ferner die mit Glucosazon identischen Osazone, das bei Pikrocrocin identifizierte Glucosodiphenylhydrazon und die Abwesenheit von Methylpentosen. Die hiervon abweichenden Ergebnisse anderer Forscher sind vielleicht durch Ggw. einer anderen wenig oder gar nicht drehenden und FEHLING'sche Lsg. nicht reduzierenden Substanz, die ein Hexit sein könnte, zu erklären. Die weitere Unters. mufste aus Mangel an Material unterbleiben. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 26. 538—41. Juni. Prag. Vers. Stat. f. Zuck.-Ind.) MACH.

M. Tsukamoto, *Kaki-Shibu.* Der Saft der unreifen Frucht des Kakibaumes, Diospyros Kaki, L., wird in Japan zur Imprägnierung von Fischnetzen und -leinen und von Packpapier verwendet, die dadurch haltbarer u. weniger leicht durchgängig für Schimmelpilze werden. Vf. erörtert Gewinnung, und Eigenschaften des Saftes u. berichtet über eine Reihe von Unterss. zur Aufklärung seiner chemischen Natur. Nach diesen Unterss. wird der technische Wert des Kaki-Shibu durch seinen Gehalt an einem eigentümlichen Gerbstoff bedingt, der im Gegensatz zu allen bekannten Gerbstoffen in A. und W. unl., in verd. SS. dagegen l. ist. Er wird unl., sowie die flüchtige S. des Saftes verdunstet, und das beim Eindunsten entstehende Häutchen schützt die von ihm eingehüllten Gegenstände. Die teilweise Oxydation an der Luft verstärkt noch die schützende Wirkung. Das Häutchen vermindert auch die Wasseraufsaugung der imprägnierten Objekte und macht sie dadurch widerstandsfähiger gegen Pilze. (Bull. Coll. Agric. Tokio 4. 329—35. März.) MACH.

S. Sawa, *Der Saft des Pseudostammes von Musa Basjoo, Sieb., im Winter.* Der Pseudostamm der genannten Pflanze, der aus einer Anzahl aufgerollter Blätter besteht und den oberirdisch überwinternden Teil darstellt, enthielt nach den Unterss. des Vf.'s in dem ausgeprefsten Saft nur wenig *Gerbstoff*, geringe Mengen *Eiweifsstoffe*, etwas Zucker u. sowohl Oxydase als auch Peroxydase. Die Rk. war schwach alkal. Eine im Saft vorhandene organische S. konnte Vf. als *Bernsteinsäure* identifizieren. Eine eingehende Prüfung ergab des weiteren, dafs weder Asparagin, noch Leucin und Tyrosin vorhanden war. Demnach findet in der Ruheperiode im Saft der Pflanze keine Zersetzung von Protein statt. Auffallend ist die sicher nachgewiesene Ggw. von Bernsteinsäure in Abwesenheit von Asparagin. (Bull. Coll. Agric. Tokio 4. 399—401. März.) MACH.

Josef Seissl u. Emanuel Gross, *Kali- und Phosphorsäuregehalt der Blattaschen verschieden stärkereicher Kartoffelsorten.* Zur Aufklärung der Fragen, ob zwischen dem K_2O- u. P_2O_5-Gehalt der Kartoffelblätter, bezw. dem Stärkereichtum der Knollen bestimmte Beziehungen bestehen, und ob durch verschiedene Düngungen die Zus. des Laubes in dieser Beziehung verändert wird, stellten Vff. zur Beschaffung des nötigen Materials Parzellenverss. mit einer frühen, stärkearmen und einer späten, sehr guten, stärkereichen Kartoffel an. Diese Düngungsverss. ergaben: 1. K_2O (in Form von Kainit) wirkte auf dem benutzten Boden durch Steigerung der Knollenerträge wie des Stärkegehaltes günstig. — 2. P_2O_5 (in Form von Superphosphat) benachteiligte Menge u. Güte des Ertrages. — 3. K_2O-Düngung neben P_2O_5 milderte

die schädlichen Einflüsse der letzteren, hob sie aber bei weitem nicht auf. — 4. Durch alle Düngungen wurde Mehrproduktion an Kraut erzeugt, doch verursachte P_2O_5-Düngung, auch in Verbindung mit K_2O, eine unnatürlich helle, fahlgelbe Laubfarbe, während bei alleiniger K_2O-Düngung die Blätter normal gefärbt waren. Die Unters. des Laubes auf seinen Gehalt an K_2O und P_2O_5, die in gewissen Zeiträumen der vorschreitenden Vegetation vorgenommen wurde, führte zu folgenden Schlufsfolgerungen: 1. Die Blattasche einer stärkereichen Kartoffel weist einen höheren Gehalt an K_2O und P_2O_5 auf als die einer stärkearmen. — 2. Dieser Unterschied bleibt während der Vegetationsstadien und bei den verschiedenen Düngungsformen bestehen. — 3. Vff. erblicken hierin einen erneuten Beweis für den Zusammenhang zwischen der B. organischer Molekularkomplexe und der Aufnahme organischer Bestandteile. — 4. Die Düngung beeinflufste die Zus. der Blattasche nur bei Zufuhr von P_2O_5; bei K_2O-Düngung war ein Einflufs nur in einigen Fällen zu erkennen. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **5**. 862—75. Juni. Tetschen-Liebwerd. Landw. Akad.) Mach.

A. Barillé, *Chemische Analyse des Piper Famechoni Heckel oder Kissi-Pfeffers* (*Haute-Guinée.*) Die braunschwarzen Körner, in Gröfse und Gewicht dem gewöhnlichen schwarzen Pfeffer etwas nachstehend, besitzen folgende Zus.: Wasser: 14,604%, wasserlösl. Asche: 3,61%, wasserunl. Asche: 0,940%, äth. Öl: 4,470%, Piperin: 3,654%, Stärke: 38,004%, Cellulose: 10,009%, Glucose: 5,208%, Saccharose: 1,663%, albuminoide Substanzen: 10,253%, alkoh. Extrakt: 19,250%, wss. Extrakt: 16,076%, Tannin: 0,260%, Gummi, Pektine, Farbstoffe und l. N-Verbb.: 5,275%, Harze und fettes Öl: 3,995%, Gesamt-N: 1,820%. — Das äth., angenehm riechende Öl destilliert zum gröfsten Teil zwischen 255 und 260°. Der Nachweis des Piperins war wegen der grofsen Menge von Harz und Eett nicht direkt, sondern nur indirekt durch Abscheidung der Spaltungsprodd., Piperidin und Piperinsäure, zu erbringen. Die wasserl. Asche enthielt Spuren von Na, K und Mn, die wasserunl. SiO_2 und Ca. Das alkoh., lebhaft rot gefärbte Extrakt schmeckte brennend scharf, während das stark gefärbte, leichtflüssige, wss. Extrakt einen angenehmen, nicht scharfen Geschmack und einen an Wallnufsextrakt erinnernden Geruch besafs. — Die gepulverte Droge ist rötlichbraun gefärbt, besitzt einen starken Geruch und einen eigenartig aromatischen, scharf brennenden Geschmack. (C. r. d. l'Acad des sciences **134**. 1512—14. [23/6.*].) Düsterbehn.

G. André, *Über die Erscheinungen der Wanderung bei den Holzgewächsen.* Vf. hat, seine diesbezüglichen Arbeiten fortsetzend, die Wanderung der organischen

	29/7. 1901		11/9. 1901		14/10. 1901.		16/11. 1901.
	Zweige	Blätter	Zweige	Blätter	Zweige	Blätter	Zweige
Trockengewicht v. 100 Zweigen und deren Blättern	207,500	1202,300	330,800	1271,100	303,000	1410,500	329,800
Gesamtasche. . . .	10,648	85,964	14,158	97,493	14,544	115,661	14,214
Kieselsäure	0,095	14,187	0,165	18,812	0,084	18,195	0,056
Phosphorsäure . . .	1,369	6,492	1,786	6,228	1,848	7,332	2,044
Kalk	4,274	27,292	6,549	39,785	5,938	51,201	5,804
Kali.	1,763	18,876	2,249	14,236	2,575	13,400	2,671
Gesamt-N	1,535	26,450	3,043	31,904	3,242	22,709	4,254
Hydrolysierbare Kohlehydrate, als Glucose berechnet . .	53,742	271,479	80,582	229,814	68,871	243,875	62,068
Cellulose	44,072	142,111	65,134	133,719	69,932	141,614	82,384

und anorganischen Stoffe in den sich aus den Knospen der Rofskastanie (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 1222; C. **1901**. I. 225) entwickelnden Zweigen und deren Blättern untersucht, und zwar umfafste die Unters. die Zeit zwischen der Beendigung des Längenwachstums der (nicht blütentragenden) Zweige und dem Abfallen der Blätter.

Die sich aus obiger Tabelle ergebenden Resultate werden vom Vf. eingehend besprochen. (C. r. d. l'Acad des sciences **134**. 1514—17. [23/6.].) DÜSTERBEHN.

U. Suzuki, *Bildung von Asparagin in Keimpflänzchen.* An etiolierten Keimpflänzchen von Gerste und Sojabohnen studierte Vf. die Veränderungen des Gehalts an den einzelnen N-Verbb., je nachdem sie mit oder ohne Zulassung von Sauerstoff gehalten wurden. Die Unterss. ergaben, dafs in etiolierten Keimlingen die Umsetzung des Eiweifses in Übereinstimmung mit dem, was über die Wirkung der Enzyme bekannt ist, sowohl bei Abwesenheit wie bei Ggw. von Sauerstoff weiter fortschreitet. Die Keimlinge blieben bei Entfernung des Sauerstoffs 45—52 Stunden gesund, nur einige verloren die Turgeszenz, ohne jedoch von Bakterien angegriffen zu werden. Die Wurzeln behielten in Berührung mit wenig W. ihr normales Aussehen bei. Das Asparagin zeigte dagegen nur bei Ggw. von O eine Zunahme; das Umgekehrte wurde bei den primären Amidoverbb. beobachtet, die bei der B. von Asparagin abnahmen. Vf. folgert aus seinen Beobachtungen, dafs das Asparagin als ein synthetisches Prod. angesehen werden mufs, dafs mit Hilfe eines Oxydationsprozesses nach teilweiser Zers. der primären Amidoverbb. entsteht. (Bull. Coll. Agric. Tokio **4**. 351—56. März.) MACH.

W. Palladin, *Einflufs der Konzentration der Lösungen auf die Chlorophyllbildung in etiolierten Blättern.* Eine Reihe von Verss. mit etiolierten Blättern von Vicia Faba, die auf Lsgg. von Saccharose verschiedener, bezw. wechselnder Konzentration gehalten wurden, ergaben, dafs die Schnelligkeit des Ergrünens von der Konzentration der Lsgg. abhängt, dafs das Ergrünen auf Lsgg. mittlerer Stärke am schnellsten erfolgt, während starke Lsgg. die B. des Chlorophylls verzögern u. sogar verhindern können. Doch folgt daraus nicht, dafs letztere nicht als Material zur B. des Chlorophylls dienen können, ihr Einflufs ist nur ein indirekter insofern, als sie den Oxydationsprozefs, als welcher die B. des Chlorophylls anzusehen ist, abschwächen, bezw. vollkommen unterdrücken. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **20**. 224—28. 25/6. [1/5.] St. Petersburg. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) MACH.

T. Furuta, *Giftwirkung von Chinon.* Die Beobachtung BEIJERINCK's, dafs der Bodenpilz Streptothrix chromogena aus Eiweifsstoffen Chinon bildet (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **6**. II. 1; C. **1900**. I. 429), veranlafste einige Unterss. über die Giftwirkung des Chinons im Vergleich mit anderen verwandten Verbb. An allen benutzten Objekten, Keimpflanzen, Zweigen, Algen, Schimmelpilzen, Bakterien, Mäusen und Kaulquappen wurde beobachtet, dafs das Chinon auch in starker Verdünnung sehr giftig wirkt, noch stärker wie die ihm nahe stehenden Benzenderivate. Die Hypothese BEIJERINCK's, dafs der relativ hohe Humusgehalt des Bodens auf die Wirkung des Chinons zurückzuführen ist, ist daher nach Ansicht des Vf.'s in dieser Form nicht annehmbar, da alsdann tierisches und pflanzliches Leben im Boden unmöglich wäre. Wahrscheinlicher ist, dafs das von Streptothrix gebildete Chinon fast sofort nach der B. umgewandelt wird. (Bull. Coll. Agric. Tokio **4**. 407—10. März.) MACH.

S. Sawa, *Giftwirkung sehr verdünnter Lösungen von Caffeïn und Antipyrin auf Pflanzen.* Die von GAMALEIA beobachtete Reizwirkung des Caffeïns auf das Wachstum von Hefen und Bakterien und die Überlegung, dafs es als Trimethylxanthin dem einen Bestandteil der Nukleoproteïne bildenden Xanthin nahe steht, veranlafste

einige Verss. zur Prüfung des Einflusses von sehr verd. Lsgg. von Caffeïn u. Antipyrin (0,1%ig. und darunter) mit und ohne Zugabe von Nährstoffen auf die Entw. von Zwiebel- und jungen Selleriepflanzen. In allen Fällen wurde nach einiger Zeit deutliche Giftwirkung, bei Caffeïn noch stärker als bei Antipyrin, wahrgenommen. Die Erscheinung, daſs die Epidermis des Theeblattes nicht unter dem hohen Caffeïngehalt leidet, ist daher wahrscheinlich so zu erklären, daſs das Caffeïn in der Vakuole durch ein das Cytoplasma und den Zellkern schützendes Tonoplast von genügender Dichte eingeschlossen wird. Irgend eine Reizwirkung kann erst bei noch stärkerer Verdünnung erwartet werden. (Bull. Coll. Agric. Tokio 4. 411—12. März.) MACH.

S. Sawa, *Giftwirkung von Harnstoff auf Phanerogamen.* Verss. mit jungen Zwiebelpflanzen, die in KNOP'scher Nährlsg. mit u. ohne Zugabe von 0,5‰ Harnstoff gehalten wurden, zeigten, daſs auch in dieser Verdünnung eine Schädigung deutlich zu erkennen war. Da nach Beobachtungen von LOEW und BOKORNY an Spirogyra besonders die Chlorophyllkörner durch eine 0,2%ige Harnstofflsg. angegriffen wurden, wobei wohl das durch rasche Spaltung entstehende, naszierende NH_3 das Chlorophyll tötet, ist es erklärlich, daſs Harnstoff in diesen Verdünnungen für Pilze und Bakterien als gute N-Quelle dienen kann. (Bull. Coll. Agric. Tokio 4. 413—14. März.) MACH.

S. Sawa, *Giftwirkung von Kaliumpersulfat auf Pflanzen.* Die mehrfach beobachtete toxische Wirkung von Persulfaten auf Bakterien, Infusorien, sowie auf höhere Tiere veranlaſste eine Prüfung der Wirkung des Kaliumpersulfats auf chlorophyllführende Pflanzen. Als Versuchsobjekte dienten grüne Algen, Diatomeen, Zweige der Rapspflanze u. der Pflaume, Zwiebel- u. Kürbispflanzen. In allen Fällen lieſs sich eine beträchtliche Schädigung feststellen. Selbst eine 0,01%ige Lsg., wie sie bei den in KNOP'scher Lsg. gehaltenen Kürbispflanzen verwendet wurde, erzeugte nach einiger Zeit zu Tage tretende Wachstumsstörungen. (Bull. Coll. Agric. Tokio 4. 415—18. März.) MACH.

P. Bielfeld, *Über den Eisengehalt der Leberzellen des Menschen.* Vf. hat die Drüsenzellen normaler Lebern menschlicher Leichen mittels eines von AL. SCHMIDT u. seinen Schülern ausgearbeiteten (hier nicht näher zu beschreibenden) Verf. möglichst vollkommen isoliert und den Eisengehalt in der Trockensubstanz der ersteren bestimmt. Die Resultate sind folgende:

	Frauen.					
Alter	23 J.	24 J	30 J.	35 J.	44 J.	45 J.
Eisen, Prozente	0,065	0,050	0,092	0,091	0,088	0,088

	Männer.									
Alter	20 J.	23 J.	30 J.	35 J.	35 J.	37 J.	40 J.	45 J.	45 J.	45 J.
Eisen, Prozente	0,048	0,064	0,156	0,114	0,315	0,232	0,345	0,093	0,144	0,301

	Männer.								
Alter	48 J.	48 J.	50 J.	50 J.	50 J.	60 J.	60 J.	70 J.	70 J.
Eisen, Prozente	0,104	0,210	0,167	0,157	0,227	0,142	0,367	0,231	0,318.

Auf Grund dieser Zahlen kommt Vf. zu nachstehenden Ergebnissen: 1. Der Fe-Gehalt der Leberzellen schwankt bei Frauen innerhalb engerer Grenzen als bei Männern. — 2. Die Leberzellen der Frauen sind im allgemeinen eisenärmer als die der Männer. — 3. Am geringsten ist der Fe-Gehalt der Leberzellen bei Individuen von 20—25 Jahren. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 2. 251—59. 7/6. Tomsk. Medizin.-chem. Lab.) BURIAN.

Adolf Magnus-Levy, *Über die Säurebildung bei der Autolyse der Leber.* Ausführliche Mitteilung der Befunde, über welche Vf. in der Berliner physiologischen Gesellschaft (Arch. Anat. Phys. (His-Engelmann). Physiol. Abt. **1902**. 365; C. **1902**. I. 1410) kurz berichtet hat. Es wurde die Umsetzung des Leberzuckers bei aseptischer und antiseptischer Autolyse der Leber untersucht; zu diesem Zwecke wurde in der frischen Leber Zucker und Glykogen, in der autolysierten Leber die Menge der entstandenen flüchtigen und nicht flüchtigen organischen SS. bestimmt. (Die höheren Fettsäuren wurden hierbei nicht mitbestimmt.) Es ergab sich zunächst, daſs durch den Zusatz von Antisepticis (antiseptische Autolyse, vgl. Conradi, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 136; C. **1901**. II. 815) die autolytische Säurebildung erheblich verzögert und abgeschwächt wird. Ferner zeigten sich interessante Unterschiede in der Säurebildung bei der aseptischen Autolyse der Lebern von verschiedenen Tieren. In der Hundeleber werden vorwiegend flüchtige, in der Rinderleber überwiegend nicht flüchtige SS. gebildet. Bei der antiseptischen Autolyse verwischen sich diese Unterschiede. Die kräftigste Säurebildung findet zwischen der 7. und 48. Stunde der aseptischen Autolyse statt. Die Gesamtsäuremenge übersteigt selten 20 ccm n. Natronlauge (= 1,8 g Milchsäure oder 1,48 g Essigsäure) auf 100 g Organ.

Die nicht flüchtigen SS. der Leberautolyse sind *Bernsteinsäure* und *Milchsäure* (Gärungsmilchsäure und Rechtsmilchsäure), ferner eine in W. swl. krystallinische N-haltige saure Substanz von noch unerforschter Natur; die flüchtigen SS. sind *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Buttersäure* und *Capronsäure* (?). Überdies entsteht bei der Leberautolyse etwas H_2S, H_2 und CO_2.

Die Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure bildet sich bei der Autolyse wahrscheinlich so, wie bei der bakteriellen Buttersäuregärung, (neben CO_2 und H_2) aus Milchsäure; die letztere aber entsteht vermutlich aus den Kohlehydraten, denn bei Autolyse geht im allgemeinen mit der Zunahme der Milchsäure eine entsprechende Abnahme der Kohlehydrate Hand in Hand. Die B. der Bernsteinsäure ist wohl durch eine Reduktion der Asparaginsäure — autolysierte Leber hat starke reduzierende Eigenschaften —, die B. des H_2S durch Abspaltung des bleischwärzenden Schwefels aus dem Eiweiſs zu erklären.

Vf. behandelt schlieſslich die Frage, ob man die postmortalen Vorgänge bei der Autolyse zur Beurteilung der vitalen Umsetzungen verwerten dürfe, und kommt hierbei zu dem Ergebnisse, daſs diese Frage mit Vorsicht bejaht werden könne. Insbesondere dürfte die B. der Milchsäure auch intra vitam im intermediären Stoffwechsel eine groſse Rolle spielen. Ferner besitzen die reduzierenden Eigenschaften der autolysierten Leber gleichfalls ein Analogon in denjenigen des lebenden Organismus. Speziell dürften die bei der Unters. der Leberautolyse gewonnenen Ergebnisse geeignet sein, den wichtigsten vitalen Reduktionsvorgang, die B. von Fett aus Zucker, aufzuklären (vgl. Arch. Anat. Phys. His-Engelmann). Physiol. Abt. **1902**. 365; C. **1902**. I. 1410). Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**. 261—96. 7/6. Straſsburg.) Burian.

J. Brand, *Beitrag zur Kenntnis der menschlichen Galle.* Durch Unters. von 9 menschlichen Fistelgallen und vergleichende Zusammenstellung seiner eigenen und der in der Litteratur enthaltenen Resultate kommt Vf. zu den folgenden Ergebnissen: 1. Der Trockengehalt der Galle beträgt für Fistelgalle 1—4% und steigt für Blasengalle bis zu 20%. — 2. Trotz dieser Differenzen ist die molekulare Konzentration (osmot. Druck) der Fistel- und der Blasengalle dieselbe, und zwar ungefähr gleich derjenigen des Blutes; die konzentrierte Galle enthält somit mehr groſse Moleküle (spezifische Gallenbestandteile) und weniger anorganische Salze. — 3. In der Gallenblase und den Gallengängen wird also eine dem Blute isotonische Salzlsg. resorbiert,

und werden Mucinmoleküle gegen Salzmolekel ausgewechselt. — 4. Die anorganischen Salze der Galle sind dementsprechend nur „Kompensationselemente“ zur Erhaltung eines gleichbleibenden, osmotischen Druckes. — 5. Der Farbstoff der Fistelgalle ist Bilirubin, daneben enthält sie noch Urobilinogen (und Hämatoporphyrin). Die Angaben über den Schwefelgehalt der Galle und die relativen Mengen von tauro- und glykocholsaurem Natrium, sowie über den zeitlichen Verlauf der Gallensekretion sind im Original einzusehen. (PFLÜGER's Arch. **90**. 491—522. Doesburg) BURIAN.

O. Loew und **K. Asō**, *Koagulierende Wirkung des Chloroforms.* Anläßlich der Beobachtung, daß Schweinepankreas in Chlf.-W. schnell ein anderes Aussehen wie in verd. A. annimmt, wurde feinzerteilte Leber u. *Muskeln* vom Rind mit etwas Chlf. behandelt, nach zweitägigem Stehen bei 50° mit W. extrahiert, das Filtrat mit etwas HNO_3 gekocht u. das Gerinnsel getrocknet u. gewogen. Ebenso wurde das Gerinnsel bestimmt, das sich bei Verwendung von 15%ig. A. nach dem Kochen ausschied. Bei beiden Objekten war die Menge des gel. *Proteïnstoffs*, wenn A. verwendet wurde, wesentlich größer (aus Leber wurde mehr als viermal so viel gel.). Das Chlf. äußert demnach koagulierende Wirkungen, die an die katalytischen Wirkungen gewisser Ätherarten erinnern, wobei wahrscheinlich eine Übertragung gewisser Schwingungszustände anzunehmen ist. KRÜGER hat die B. von Ndd. durch Chlf. schon vor längerer Zeit in wss. Extrakten tierischer Organe beobachtet. (Bull. Coll. Agric. Tokio **4**. 327—28. März.) MACH.

Trillat und Forestier, *Über die Zusammensetzung der Schafmilch.* Die Analysen einer Anzahl Schafmilchproben von verschiedenen Weideplätzen der Causses ergaben folgende Werte: I. Gebiet der Besse (Granitboden), II. Gebiet von Esplas (Schieferboden), III. Gebiet von Roquefort (thonhaltiger Kalkboden), IV. Gebiet von La Cavalerie (Kalkboden).

	Extrakt bei 100°	Butter	Laktose	Caseïn	Asche	Kalk	Acidität	Zahl der Analysen
I.	20,03	7,40	5,37	6,18	1,021	0,247	3,7	8
II.	19,58	7,42	5 35	5,87	0,934	0,256	3	8
III.	18,90	6,98	5,53	5,54	0,961	0,250	2,66	10
IV.	18,56	7,18	5,26	5,12	1,018	0,238	2,8	9

Die Acidität wurde mit $^1/_{10}$-n. Natronlauge in Ggw. von Phenolphtaleïn bestimmt und ist zum großen Teil der Einw. der Mineralsalze auf den Indikator zuzuschreiben. Die Schafmilch unterscheidet sich von der Kuhmilch durch ihren hohen Extrakt- (Butter und Caseïn) und Aschegehalt. (C. r. d. l'Acad des sciences **134**. 1517—19. [23/6.*].) DÜSTERBEHN.

Walter F. Sutherst, *Zusammensetzung des Colostrums.* Vf. hat das Colostrum einer Kuh, das sich nicht nur im Aussehen (rötlichgelb infolge des Gehalts an Blutkörperchen), sondern auch hinsichtlich seiner Zus. von gewöhnlicher Milch wesentlich unterscheidet, in einer Reihe von Verss. (bis zur Wiederherstellung der normalen Milch) genau analysiert, und zwar in bezug auf D., Trockensubstanz, Asche, Fett, Milchzucker, Gesamtstickstoff, sowie Gehalt an Caseïn, Globulin und Albumin; die gefundenen Werte werden tabellarisch und graphisch wiedergegeben. Die Hauptunterschiede des typischen Colostrums (in den ersten Tagen) gegenüber der Milch sind höherer Gehalt an Globulin (5—18% statt 0,01—0,2%) u. Caseïn (2,75—5,35%), sowie geringer Gehalt an Fett (2—4,5%) und Milchzucker (gegen 3%); der Albumingehalt übersteigt den der Milch nur wenig. Die Herst. des normalen Betrags (in 4—5 Tagen) erfolgt für die verschiedenen Bestandteile mehr oder weniger rasch; die Zeitkurven

des Milchzuckers und des Caseïns verlaufen nahezu symmetrisch. (Chem. News 88. 1—2. 4/7.) BÖTTGER.

S. **Sawamura**, *Verdauungsenzyme von Lepidopteren.* Nach einer Übersicht über die einschlägigen Arbeiten berichtet Vf. über seine Unterss. der Verdauungssäfte von Lepidopteren, bei denen der aus dem sogenannten Magen u. den Eingeweiden der Larven von Dasychira lunulata, BUTL., u. von Caligula japonica, MOOR, gewonnene Extrakt auf sein Verhalten in sauren u. alkal. Lsgg. gegen Fibrin, Eieralbumin, Stärke u. Fett geprüft u. gleichzeitig mit dem Magenextrakt von Schlangen verglichen wurde. Aus seinen Unterss. folgert Vf.: 1. Die Enzyme des Verdauungskanals der Lepidopteren (es konnten Trypsin-, Diastase- u. Lipase-artige Enzyme nachgewiesen werden) wirken nur in alkal. Lsg. u. sind in saurer Lsg. wirkungslos. — 2. Das proteolytische Enzym spaltet Albumin in Pepton, das jedoch nicht weiter in Leucin u. Tyrosin zerlegt wird; es ähnelt dem Trypsin nur in der Rk. der aktiven Lsg., dem Pepsin hinsichtlich der Endprodd. — 3. Das amylolytische Enzym verflüssigt Stärke u. bildet Dextrin u. Maltose. Die Ggw. eines maltaseartigen Enzyms ist möglich. — 4. Das Lipaseenzym der Lepidopteren zerlegt wie das der Vertebraten Fett in Fettsäuren. — 5. In den eigentlichen Eingeweiden wurde nur das proteolytische Enzym gefunden. — 6. Wenn auch der erweiterte Teil des Verdauungskanals der Lepidopteren gewöhnlich mit Magen bezeichnet wird, so ähneln seine Funktionen doch mehr denen der Eingeweide der Vertebraten. Die Ansicht KRUKENBERG's, daſs bei den Invertebraten kein dem Magen der Vertebraten vergleichbarer Teil vorhanden ist, trifft wenigstens für die Lepidopteren zu, bei denen sich kein eigentlicher, saurer Magensaft findet. (Bull. Coll. Agric. Tokio 4. 337—47. März.) MACH.

Leo Langstein, *Zur Kenntnis der Endprodukte der peptischen Verdauung.* Zweite Mitteilung. *Die Endprodukte des krystallinischen Ovalbumins.* (Vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 507; C. **1902**. I. 486.) Bei sehr protrahierter peptischer Verdauung von Eiweiſsstoffen sind bisher von krystallinischen Prodd. gefunden worden: Leucin (Leucinimid), Aminovaleriansäure, Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Oxyphenyläthylamin, Putrescin und Cadaverin. Diesen Substanzen sind nach der vorliegenden Unters. des Vf.'s noch anzureihen: *Phenylalanin*, *Lysin*, *Cystin* und ein polymeres *N-haltiges Kohlehydrat.* Nachgewiesen wurde ferner noch eine Skatol abspaltende Base und zwei SS., welche Biuretrk. gaben und sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse unterschieden.

500 g krystallisiertes Ovalbumin wurden in 2 %iger Lsg. ein Jahr lang mit 1 %iger H_2SO_4 + GRÜBLER's Pepsin verdaut. Hierauf wurde die von der H_2SO_4 befreite Fl. bei 40° zum Sirup eingeengt, der in der Kälte zu einem vorwiegend aus Leucin bestehenden Krystallbrei erstarrte. Ein Teil dieses Breies wurde in W. gel. und die Lsg. mit Phosphorwolframsäure gefällt. Die abgeschiedenen Phosphowolframate lieferten nach KOSSEL's Methode weder Histidin, noch Arginin, sondern nur etwas Lysin, nach LAWROW's Verf. eine geringe Menge Pentamethylendiamin und bei Benzoylierung (nach Zerlegung mit Barytw.) das Benzoylprod. des Oxyphenyläthylamins. Das Filtrat vom Phosphorwolframsäurend. gab, nach dem Veresterungsverf. von E. FISCHER verarbeitet, bei 11 mm Druck eine Fraktion von 40—100° (hauptsächlich Leucinester) und eine Fraktion 100—150° (Ester der Asparaginsäure und des Phenylalanins). Ein anderer Teil des oben erwähnten Krystallbreies wurde in drei Fraktionen zerlegt, und zwar: 1. eine in 95 %ig. A. ll., 2. eine in 75 %ig. h. A. l. und 3. eine in 75 %ig. A. unl. Fraktion. Die erste derselben enthielt (neben Leucin) einen saueren, die Biuretrk. gebenden Körper, die zweite Tyrosin und wenig Cystin und die dritte Fraktion endlich (neben einer durch $HgCl_2$ fällbaren, bei Kalischmelze Skatolgeruch verbreitenden Base und einer saueren, Biuretrk.

zeigenden Substanz) ein polymeres nicht reduzierendes Kohlehydrat. Das letztere lieferte bei der Spaltung mit konz. HCl 86 % reduzierender Substanz und besafs eine Zus., die annähernd auf ein Dihexosamin stimmte; doch war der C-Wert etwas höher und der N-Wert etwas niedriger, als einem Dihexosamin entsprechen würde. Diese Thatsachen können als eine Stütze der Anschauung von FR. MÜLLER aufgefafst werden, dafs sich am Aufbau des komplexen Kohlehydrates des Ovalbumins eine Acetylgruppe beteilige. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 229—37. 13./6. Strafsburg. Physiolog.-chem. Institut.) BURIAN.

Junzo Nagano, *Zur Kenntnis der Resorption einfacher, im besonderen stereoisomerer Zucker im Dünndarm.* Durch Einführung von Hexosen- und Pentosenlsgg. verschiedener Konzentration in die ausgeschalteten Darmschlingen von Hunden mit VELLA'scher Darmfistel und Unters. des nach 1 Std. unresorbiert gebliebenen Restes stellte Vf. fest, dafs die Resorptionsgeschwindigkeiten stereoisomerer Zucker verschieden sind. Aus äquimolekularen Lsgg. wird *d-Galaktose* besser resorbiert als *d-Glucose* und diese wieder sehr viel besser als *d-Mannose*; die Resorptionsgeschwindigkeit der *d-Fructose* ist wenig kleiner als jene der *d-Glucose*. Von den stereoisomeren Pentosen wird *l-Xylose* rascher resorbiert als *l-Arabinose*. — Neben den eigentlichen Resorptionsvorgängen vollziehen sich auch auf osmotischem Austausche beruhende Konzentrationsänderungen der Zuckerlsgg. im Darme, die auf Erreichung des osmotischen Gleichgewichtszustandes gerichtet sind, d. h. die Konzentration von hypertonischen Lsgg. nimmt ab, jene von hypotonischen Lsgg. dagegen nimmt zu. Bezüglich der übrigen Ausführungen vgl. das Original. (PFLÜGER's Arch. **90**. 389. 404. 24/5. Breslau. Chem. Lab. des physiol. Inst.) BURIAN.

F. W. Tunnicliffe und **Otto Rosenheim**, *Die physiologische Wirkung einiger reduzierter Pyrrolderivate (Pyrrolin, N-Methylpyrrolidin).* Vorläufige Mitteilung. Seitdem man weifs, dafs die Alkaloide der Atropin-, Cocaïn- und Nikotingruppe einen Pyrrol- (resp. Pyrrolidin-)ring enthalten, und dafs andererseits als Spaltungsprod. der Eiweifskörper eine Pyrrolidincarbonsäure und als Reduktionsprod. des Hämoglobins und des Chlorophylls ein Methylpropylpyrrol (Hämopyrrol) gewonnen wird, besitzt die Unters. der pharmakologischen Wirkung des Pyrrols und seiner Derivate erhöhtes Interesse. Vff. haben deshalb eine pharmakologische Unters. der Stoffe der Pyrrolin- und Pyrrolidingruppe begonnen, über deren erste Ergebnisse sie vorläufig berichten. *Pyrrolinchlorhydrat.* Injektion von 0,05 g bewirkte beim Frosche allgemeine Lähmung, Ödem und Tod nach 10 Tagen. Bei Katzen riefen subkutane Gaben von 0,5 g siebentägiges Unwohlsein (Würgbewegungen, Erbrechen, Pyrrolrk. im Harne) hervor; die Dose von 1 g (bei 3,3 kg Körpergewicht) war tödlich. — Die Verb. erzeugt starke Blutdrucksteigerung und nach 0,05 g bewirkte Vagusreizung keinen Herzstillstand. — *Pyrrolidin.* Einige mg, unter die Rückenhaut von Fröschen injiziert, brachten bei den letzteren in wenigen Minuten „Nikotinstellung" hervor. — *N-Methylpyrrolidinchlorhydrat* und *-tartrat.* Subkutane Gaben von 0,01—0,026 g bewirkten bei Fröschen fast augenblicklich „Nikotinstellung", hierauf vollständige Lähmung. Dosen von 0,2 g waren für Katzen von 3—4 kg Gewicht letal; Lähmungserscheinungen und Krämpfe stellten sich ein, der Tod erfolgte durch Atmungsstillstand $^1/_2$ Stunde nach der Injektion. — Bei erhaltenen Vagis trat nach intravenöser Injektion von 0,025—0,05 g zunächst Blutdruckerniedrigung, dann starke und anhaltende Blutdrucksteigerung auf; diese Steigerung unterblieb nach Durchschneidung beider Vagi.

In der pharmakologischen Wirkung des N-Methylpyrrolidins spricht sich unverkennbar die nahe chemische Beziehung desselben zum Nikotin, Atropin und Cocaïn aus. Der Pyrrolring und seine Abkömmlinge scheinen pharmakologisch besonders

durch die lähmende Wirkung auf den peripheren herzhemmenden Mechanismus charakterisiert zu sein. Durch Einführung einer Seitengruppe (z. B. des inaktiven Pyridinringes) wird die Wirkung bedeutend verstärkt. (Centr.-Bl. f. Physiol. **16.** 93—97. 24/5. London. Pharmakol. Lab. des King's College.) BURIAN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

O. Loew und **Y. Kozai**, *Bildung des Pyocyanolysins unter verschiedenen Bedingungen.* Um zu entscheiden, ob das nach BULLOCH und HUNTER (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **28.** I. 865; C. **1901.** I. 405) in Kulturen von Bac. pyocyaneus enthaltene Pyocyanolysin in verschiedenen Nährlsgg. gleich stark auftritt, und ob es in mäfsigen Mengen tödlich auf Tiere wirkt, benutzten Vff. zu ihren Kulturen Nährlsgg. von Bouillon, Pepton + Glycerin und Asparagin + Glykose und studierten das Verhalten der Kulturen bei reichlichem und geringem Luftzutritt, sowie ihre hämolysierenden und toxischen Eigenschaften. Vff. fanden: 1. Bei reichlicher Luftzufuhr wird mehr Pyocyanase gebildet als bei geringer. — 2. Reichlicher Luftzutritt bedingt in Bouillon und Pepton auch eine Vermehrung des Pyocyanolysins. Bei Ggw. von Zucker zeigte sich dieser Einflufs nicht. — 3. Bei Injektionen von 0,5 ccm der abgetöteten Kulturen war ihr Pyocyanolysingehalt weifsen Mäusen nicht schädlich.

Vff. weisen in einer Nachschrift darauf hin, dafs nach WEINGEROFF (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **29.** I. 777) das Toxin virulenter Pyocyaneuskulturen nicht identisch mit dem Pyocyanolysin ist. (Bull. Coll. Agric. Tokio **4.** 323—26. März.) MACH.

T. Takahashi, *Enzyme der japanischen Sakehefe.* Nach eingehenden Unterss. des Zellsaftes von Reinkulturen der Sakehefe enthält letztere an Enzymen Sucrase, Zymase, Trypsin, Catalase und Spuren von Peroxydase. (Bull. Coll. Agric. Tokio **4.** 395—97. März.) MACH.

Andreas Richter, *Kritische Bemerkungen zur Theorie der Gärung* (I.). Vf. zeigt, dafs die Ggw. von N-haltiger Substanz (Pepton) erst dann auf die Gärungsfähigkeit des Hefepilzes einwirkt, wenn das gegebene Zuckerquantum im Schwinden begriffen oder gänzlich verbraucht ist. Die Entw. und die Vermehrung der Zellen offenbar begünstigend, hatte das anwesende Pepton aber keinerlei Einflufs auf die Hefepilze bezüglich deren Gärungfähigkeit. Ist der Zucker aufgebraucht oder nur noch in sehr geringer Menge vorhanden, so beginnt die Hefe auch andere Stoffe zu assimilieren, z. B. A., Pepton. Die Lehre IWANOWSKY's (Diss. Petersburg **1894**; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **7.** 306; C. **1901.** I. 1380) von der Notwendigkeit einer anormalen Zus. der Nährlsg. behufs Anregung des Gärungsprozesses verliert somit ihren Halt. Vom Standpunkte des BUCHNER'schen Enzyms hingegen lassen sich die Versuchsergebnisse erklären. Wird eine alte Kultur in eine frische Nährlsg. ausgesät, so beginnen die Zellen zu wachsen und sich zu vermehren; in ihnen ist anfangs gar keine oder nur sehr wenig Zymase vorhanden. Der Gärprozefs geht noch nicht vor sich und beginnt erst, sobald sich das Enzym entwickelt hat. Die Zymase zers. den vorhandenen Zucker, ganz abgesehen davon, ob sich Pepton in der Lsg. befindet oder nicht. Sobald jedoch die ganze Zuckermenge zersetzt ist, treten neue Nahrungsvorgänge auf, welche dann mit dem Gärungsakt nichts gemeinsam haben. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **8.** 787—96. 21/6. [Febr.] Bakt. Lab. d. Univ. Petersburg.) PROSKAUER.

W. Winkler, *Eine Alkoholhefe aus Mucor.* Vf. liefert einen Beitrag zu der schon oft litterarisch und experimentell behandelten Frage des Zusammenhanges der

Hefe mit den Schimmelpilzen. Derselbe arbeitete mit Mucorarten. Die Unterss. bewegen sich vornehmlich auf morphologischem Gebiete. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8. 721—28. 753—61. 6/6. u. 10/6. Wien. Hochschule für Bodenkultur.)
PROSKAUER.

J. H. Kastle, *Die Inaktivität der Lipase gegen die Salze gewisser saurer Ester, betrachtet im Lichte der elektrolytischen Dissociationstheorie.* Es wurde das Verhalten der *Lipase* gegen eine Anzahl neutraler u. saurer Ester zweibasischer SS. untersucht u. gefunden, dafs erstere fast in allen Fällen hydrolysiert werden, während das Enzym gegen die Salze der sauren Ester sich in allen Fällen völlig inaktiv verhält. Verss. mit chemisch indifferenten Derivaten einiger Monoäthylester, wie Oxaminsäure- u. p-Sulfaminbenzoësäureester, ergaben, dafs dieselben hydrolysiert werden.

Der Unterschied zwischen dem Verhalten der Lipase gegen neutrale u. saure Ester kann nicht darin seinen Grund haben, dafs letztere eine toxische Wirkung auf das Enzym ausüben; denn letzteres zeigte selbst nach 24-stündigem Kontakt mit den Salzen saurer Ester noch die Fähigkeit, Buttersäureäthylester zu hydrolysieren. Der Grund mufs vielmehr darin gefunden werden, dafs die Salze saurer Ester in wss. Lsg. ionisiert sind, neutrale Ester aber nicht. Nimmt man an, dafs der Hydrolyse einer Substanz mittels eines Enzyms stets die Vereinigung des Hydrolyten mit dem Enzym vorhergeht, so kann man die erhaltenen Resultate dadurch erklären, dafs sich Lipase nur mit Molekülen, nicht aber mit Ionen vereinigen kann. Im Hinblick auf diese Theorie ist es von Interesse, dafs bei weitem die meisten der durch Enzyme hydrolysierbaren Substanzen indifferent oder nicht ionisierbar sind.

Im Laufe der Untersuchung wurde das *Baryumsalz des p-Sulfobenzoësäureäthylesters,* $\left(C_6H_4{<}{COOC_2H_5 \atop SO_2O}\right)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, dargestellt. Es bildet dünne, weifse Platten. (Amer. Chem. J. 27. 481—86. Juni [April]. Lexington. State College of Kentucky.)
FAHRENHORST.

Th. Remy, *Bodenbakteriologische Studien.* (Schlufs v. S. 143.) Vf. ermittelte den Bakterienbestand im Boden nach Jahreszeit u. Witterung, die Entwickelungsstörungen der Pflanzen auf einen bakteriell abnormen Boden u. die Hilfsmittel, das bakterielle Verhalten dieses Bodens zu beeinflussen. Die Wachstumsstörungen, welche Vf. beobachtete, liefsen sich durch Impfdüngung durchaus nicht beseitigen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8. 761—69. 10/6. Inst. f. Versuchswes. u. Bakt. Landw. Hochsch. Berlin u. erdbakt. Vers.-Anst. d. Landwirtsch.-Kamm. Prov. Brandenburg.)
PROSKAUER.

W. Omelianski, *Kleinere Mitteilungen über Nitrifikationsmikroben. I. Die Kultur des Nitritbildners auf Papierscheiben.* Statt der zur Züchtung von Nitrifikationsbakterien empfohlenen mineralischen Nährböden (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 537. 652; C. 99. II. 531. 725) kann man auch organ. Substanzen anwenden; dieselben müssen aber in W. völlig unl. sein. Für den Nitritbildner läfst sich Filtrierpapier anwenden, das man in mehreren Scheiben in Petrischalen legt, auf deren Boden sich $MgCO_3$ befindet. In die Schale giefst man alsdann vorsichtig die übliche Nährlsg. für den Nitritbildner, so dafs die oberste Papierscheibe nicht bedeckt wird. Ist die Lsg. vom Papier aufgesogen, so wird von ihr so lange nachgegossen, bis das Papierpäckchen etwa bis zur halben Höhe in dieselbe taucht. Das Ganze wird sterilisiert und darauf oberflächlich geimpft. Den Nitrifikationsprozefs verfolgt man durch Prüfen der Fl. auf Ggw. von NH_3 und N_2O_3. Ist alles NH_3 verschwunden, so bringt man einige Tropfen einer sterilisierten 10%igen Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ in die Schale. — In gleicher Weise lassen sich Kulturen in Reagensgläsern anfertigen, wenn man sie mit Papierstreifen von ca. 9 cm Länge und 2,5 cm Breite beschickt und diese wie oben behandelt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8. 785—87. 21/7. Inst. f. experim. Med. Petersburg.) PROSKAUER.

Stanislaus Epstein, *Über die saure Gärung von Rübenschnitzeln.* Vorläufige Mitteilung. Die Verss. wurden der Praxis möglichst ähnlich ausgeführt; die Schnitzel wurden in ein Glasgefäfs bis an den Rand möglichst dicht geprefst und dieses dann mit einem Stöpsel verschlossen. Die aus den zuckerhaltigen Rübenschnitzeln isolierten Bakterienarten gehörten zu den Milchsäurebakterien und zu den sogen. Erd- oder Kartoffelbacillen. Die ersteren riefen in den ausgelaugten und sterilisierten Rübenschnitzeln eine reine, fast geruchlose Gärung hervor, die letzteren erzeugten Prodd., die je nach der Bakterienart verschieden rochen, nach Buttersäure oder Baldriansäure. Bei einigen Verss. war auch eine starke Cellulosegärung vorhanden. Wichtig für den Verlauf der Gärung der Rübenschnitzel sind die typischen Unterschiede der beiden Bakterienarten. Die rohen Schnitzel enthalten beide Arten, die diffundierten, infolge der Erwärmung auf 65—70°, keine Milchsäurebakterien, weil diese nicht sporenbildende sind, wohl aber die Arten mit Endosporen. Wurden die rohen Schnitte einer Selbstgärung unterworfen, oder die ausgelaugten mit Reinkulturen der gefundenen Milchsäurebakterien geimpft, so trat stets die gewünschte Säuerung ein.

Die Milchsäurebakterien spielen daher eine wichtige Rolle bei der Gärung des Sauerfutters; die durch sie gebildete S. beeinträchtigt die Entw. der Erd- u. Buttersäurebakterien, so dafs dieselben ihre ungünstige Wirkung nicht entfalten können. Deshalb versagt das gegenwärtig geübte Verf. oft, denn die nach der Diffusion bei 65° ausgelaugten Schnitte enthalten meist keine Milchsäurebakterien mehr, können also die Milchsäure, welche die Erdbakterien zurückdrängt, nicht produzieren. Bespritzt man die ausgelaugten Schnitte entweder mit saurer Milch oder infiziert sie mit Reinkulturen von Milchsäurebildnern, so wird man die gewünschte Gärung herbeiführen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8. 796—97. 21/6. Hyg. Inst. d. Deutsch. Univ. Prag.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Freund und **H. Uhlfelder**, *Versuche mit Nachbehandlung der Frankfurter Abwässer in Oxydationsfiltern.* Die Versuchsanlage in Frankfurt a. M. besteht aus einem Einlaufbehälter, Vorfilter, aus Kies, Sand und Holzwolle als Füllung, und aus 3 Hauptfiltern, von denen das eine 1 m hoch mit geschlagenem Koks in Nufsgröfse, das zweite mit Koks und Kalksteinen gefüllt war. Das dritte Filter wurde nicht beschickt und benutzt. Zu den Verss. wurde Kanalwasser angewandt, welches in den dortigen Klärbecken ohne Chemikalienzusatz von den unl. Stoffen vorher befreit war. Die Behandlung in den Koksbetten war die gewöhnlich geübte mit intermittierendem Betriebe. Die Abhandlung giebt die Abnahme der Abwässer an Oxydierbarkeit und organischer N-haltiger Substanz nach der Reinigung an.

Vff. führen die Wirkung der Koksbecken, wie dies der Referent gleich von Anfang an bei der Lichterfelder Anlage behauptete, auf physikalische Ursachen zurück: Die suspendierten Bestandteile, die im Abw. verblieben waren, sedimentieren im Koksraum, und von den gel. Stoffen werden gewisse riechende und färbende Bestandteile durch die Absorptionskraft des Koks zurückgehalten. Nitrite und Nitrate wurden in den Abläufen nicht gefunden. — Der von LIBBERTZ festgestellte Keimgehalt zeigte, dafs die Filter keinen wesentlichen Einfluls auf die Veränderung in bakteriologischer Beziehung ausgeübt hatten. — Die Abläufe waren gewöhnlich klar oder nur wenig getrübt, frei von üblem Geruch und gingen nicht in faulige Zers. über.

Bei einer durchschnittlich dreimal am Tage erfolgenden Füllung, Ruhe bei Nacht und Leerstehen an jedem Sonntage würden, nach einer angestellten Berechnung, die Filter vollständig verstopft sein, wenn 1135 cbm Abwässer hindurchgegangen sind. (Die Filter sind quadratisch von je 12,25 qm Fläche mit 1 m hoher Füllung.) Für

die Frankfurter Abwässer würden die Kosten pro 1 cbm Filter 19,5 Mark betragen und die jährlichen Kosten pro 1 cbm täglich zu reinigendes W. mit 3,63 Mark in Rechnung zu stellen sein. Nach den Vff. ist die Anlage der Oxydationsfilter eine recht kostspielige. Der in Frankfurt erzielte Reinigungseffekt war lange nicht so grofs, wie man nach den Angaben von anderer Seite über das biologische Verf. hätte voraussetzen können. Dies beruht wohl darauf, dafs die Frankfurter Abwässer relativ rein sind und in wenig gefaultem Zustande in die Kläranlage eintreten. (Vrtljschr. öff. Gesundh.-Pflege **24**. 294—308. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

A. Rosam, *Über Konservierung der Milch mittels Wasserstoffsuperoxyd.* Die Angabe, dafs 2 ‰ H_2O_2 erforderlich sei, um Milch zu konservieren, kann Vf. nicht bestätigen (vgl. CHICK, Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **7**. 700; C. **1901**. II. 942), da auch Fälle bekannt sind, wo die Milch selbst bei 2 % H_2O_2-Zusatz nicht steril war. H_2O_2 ist für die vollständige Sterilisierung der Milch als Konservierungsmittel nur dann geeignet, wenn die Milch zuerst einer 30—45 Min. lang andauernden Erwärmung auf 65—75° C. ausgesetzt worden ist. Der eigenartige Geschmack des H_2O_2 ist in der Milch erträglich.

Auch nach länger dauerndem Genufs von mit H_2O_2 behandelter Milch wurde weder eine schädliche Wirkung, noch ein Widerwillen beim Menschen beobachtet. Mäuse und Meerschweinchen ertrugen H_2O_2 sowohl bei Darreichung per os, als bei subkutaner oder intraperitonealer Injektion. Gewöhnliches, sogenanntes medizinisches H_2O_2 ist zur Milchkonservierung nicht geeignet wegen des Gehalts an Ba- und As-Verbb. Das chemisch reine Präparat ist einstweilen noch zu teuer. Eine Lsg. von H_2O_2, befreit von allen schädlichen Stoffen, liefse sich vielleicht zu einem billigen Preise herstellen. Weitere Verss. werden mit Na_2O_2 für die angeführten Zwecke noch vorgenommen werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **8**. 739—44. 769—74. Juni. Hyg. Inst. u. landw. Schule Polytechn. Zürich.) PROSKAUER.

M. Siegfeld, *Über die Einwirkung milchsaurer Flüssigkeiten auf Kupfer mit besonderer Berücksichtigung der Sauermilchkäserei.* Vf. stellte die Verss. mit Handelsblechen von Kupfer und Zinn an und auch mit Kupferplatten, deren eine Seite mit Zinn überzogen war. Diese Platten wurden mit 1 %ig. Lsg. von reiner Milchsäure, bei gewöhnlicher Temperatur und bei 35—40°, und mit saurer Molke unter den nämlichen Bedingungen 24 u. 48 Stunden lang in Berührung gebracht.

Die reine Säure löste mehr Cu, als Molken von ungefähr gleicher Acidität. Im allgemeinen wird Cu durch milchsäurehaltige Flüssigkeiten, speziell durch saure Molken sehr wenig angegriffen, so dafs von einer Vergiftung des Käses durch gel. Cu keine Rede sein kann. Saure Molke l. bei 35—40° C. von einem Kupferblech von rund 100 qcm Oberfläche durchschnittlich 2,7 mg Cu in 24 Stdn. Vf. berechnet, dafs auf 1 kg Quark ca. 11,2 mg Cu oder 0,00112 % kommen würden. Aus den verzinnten Kupferplatten wurde nur Sn aufgenommen, das sich aber allmählich auf die Cu-Seite der Bleche wieder niederschlug. Die Verzinnung wird also, auch wenn sie verletzt ist, das Cu vor Auflsg. schützen; die einmal verletzte Verzinnung mufs aber einer schnellen Vernichtung anheimfallen.

Die Arbeiten von MEYERHARDT (Diss. Würzburg 1890) und von KANT (Diss. Würzburg 1892) über die Giftigkeit von Cu-Salzen (Oleat, Butyrat, Chlorid, Acetat), sowie diejenige von BRANDL (Arbb. Kais. Ges.-A. **13**. 104; C. **96**. II. 850), aus denen hervorgeht, dafs verhältnismäfsig viel Cu-Mengen vom Organismus aufgenommen werden müssen, bis sich Giftwirkungen zeigen, sowie die oben mitgeteilten Ergebnisse lassen die Verwendung von Kupferkesseln für Molkereizwecke als unbedenklich erscheinen. (Milch-Ztg. **31**. 401—3. 28/6. Hameln.) PROSKAUER.

Lindet, *Über den Zustand der Stärke im frischen und altbackenen Brot.* Die

Erforschung des Zustandes, in dem sich die Stärke im Brot befindet, giebt den besten Aufschlufs über die Assimilation des Brotes und ist der Unters. des Glutens vorzuziehen. — Vf. hat in einem 2 kg schweren Brot nach 6 Stunden den Wassergehalt, den Gehalt des trocknen Brotes an reduzierenden Zuckern und Saccharose, den Gehalt der Gesamtstärke an Dextrinen und an in sehr verd. HCl l. und unl. Stärke, sowie den Absorptionskoeffizienten bestimmt. Es folgt aus dem Analysenresultat, dafs die Kruste, bezogen auf das Trockengewicht, mehr l. Dextrine enthält, als die Krume, und die untere Kruste wieder mehr, als die obere, desgl. die äufsere Krume mehr, als die innere. Der Absorptionskoeffizient, welcher angiebt, wievielmal mehr W. das verkleisterte Stärkekorn aufnimmt, als das rohe, und der einen Schlufs auf den Grad der Gelatinierung der Stärke gestattet, schwankt in gleicher Weise und steht in Beziehung zu den Bedingungen, unter welchen die einzelnen Teile des Brotes erhitzt worden sind. Er ist in der äufseren Krume höher, als in der inneren und ebenso in der unteren Kruste höher, als in der oberen, weil es hier an W. gefehlt hat, um eine Anzahl von Stärkekörnern, die von Anfang an trocken waren, zu sprengen. — Über den anderen Teil der Arbeit ist bereits an anderer Stelle (C. **1902**. I. 1376) referiert worden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 634—39. 20/6.) DÜSTERBEHN.

Hans Kreis, *Über gekalkten Pfeffer.* Es ist gegenwärtig ganzer, weifser Pfeffer im Handel, der durch sein sehr gleichmäfsiges Aussehen und durch die rauhe Oberfläche der Körner auffällt. Es ist weifser Penangpfeffer, dem durch einen dünnen Überzug von kohlensaurem Kalk ein besseres Aussehen gegeben wird. Der Überzug beträgt 1,20—1,74 %, während die Gesamtasche nur 1,94—2,85 % war, eine Beschwerung ist also wohl nicht beabsichtigt. STOCK scheint (The Analyst **16**. 224; C. **92** II. 452) ähnlichen Pfeffer angetroffen zu haben. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **40**. 309—10. 5/7. Mitteilung aus dem Laboratorium des Kantons-Chemikers Basel-Stadt.) WOY.

E. H. Jenkins, *Fälschungen in Nordamerika. Bericht der landwirtschaftlichen Station von Connecticut für 1901 über Nahrungsmittel.* In dem mit dem 31. Juli 1901 abschliefsenden Berichtsjahre wurden 53 Städte und Dörfer des Staates Connecticut revidiert und hierbei 1686 Proben entnommen. Von 246 *Milch*proben wurden 44 beanstandet, davon 7 wegen Borsäuregehaltes, 14 wegen Formaldehydggw. Von 15 Proben *Sahne* enthielt eine Formol. *Gelées* wurden stark nachgemacht und verfälscht. Zur Wasserbestimmung löst Vf. 2 g Gelée unter Zugabe von 10 g Sand durch 50 ccm W. in einer Platinschale und trocknet dann unter gelegentlichem Rühren bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, welche in etwa 15 Stunden erreicht wird. Zur Feststellung künstlicher Färbung dient die ARATA'sche Wollprobe und das Verhalten gegen Amylalkohol. Auf Säurefuchsin und Cochenille ist besonders zu achten. (Rev. intern. falsific. **15**. 53—59. Mai—Juni.) WOY.

F. Schaffer, *Fälschungen in der Schweiz. Bericht des Cantonallaboratoriums von Bern für 1901 über Nahrungsmittel und Getränke.* Von 1741 Proben wurden 457 beanstandet. Unter 112 schlechten *Milch*proben waren 82 wegen Milchfehlern und Unreinigkeiten beanstandet. *Weifsweine* enthielten bis 0,162 g freie SO_2. Ein aus Spanien importierter Most war mit Fluornatrium, welches unter der Bezeichnung „Remarcol“ verkauft worden war, konserviert. *Himbeergelée* ward in gröfstem Mafsstabe verfälscht. Während in Basel 2500 mit Schweinfurther Grün gefärbte *Lampenschirme* beschlagnahmt worden sind, waren solche in Bern nicht anzutreffen. Ein Tapetenreinigungsmittel „Luminol“ war eine 2 %ige wss. Lsg. von Natronseife. Das Desinfektionsmittel „Salubrine“ ist Rohnaphtalin mit Nitrobenzol parfümiert. Ein *Fischsterben* war durch die stark ammoniakhaltigen Abww. einer Fabrik verursacht worden. (Rev. intern. falsific **15**. 59—61. Mai—Juni.) WOY.

Karl Dieterich, *Über verfälschtes türkisches Wachs.* Aus Anlafs der Veröffentlichung von Berg (Chem.-Ztg. **26** 310; C. **1902**. I. 1248.) teilt Vf. die Analyse von 3 Wachsproben mit, welche teils in Smyrna, teils in Konstantinopel eingekauft waren. Die 3 Proben zeigten je: D^{15}. 0,938 — 1,014 — 1,016, F. 62 — 64 — 74°. Säurezahl 36,49 — 110,60 — 108,70, Verseifungszahl 44,52 — 120,12 — 126,84. Die erste Probe enthielt 20,6 % Harz in 90 %igem A. l., die dritte 63 % Harz. Diese türkischen Wachssorten sind Kunstprodd. aus Paraffin und Fichtenharz mit geringem Zusatz von reinem Wachs. (Chem.-Ztg. **26**. 554—55. 18/6. Chem. Fabrik Helfenberg A.-G.) Woy.

Agrikulturchemie.

K. Asō, *Einflufs des Verhältnisses zwischen Kalk und Magnesia auf die Entwickelung der Pflanzen.* Vf. studierte an Wasserkulturen mit Gerste, Weizen, Sojabohnen und Zwiebeln die Einw. des wechselnden Verhältnisses zwischen CaO und MgO, die in Form von Nitraten gegeben wurden, und zwar teils ohne, teils mit Zugabe der übrigen mineralischen Nährstoffe. Die verschiedenen Pflanzen verhielten sich nicht gleich; um die besten Resultate zu erzielen mufs bei der Sojabohne der Überschufs von CaO über MgO gröfser sein als bei Weizen, Gerste und Zwiebeln. Der Unterschied ist augenscheinlich auf die gröfsere Blattoberfläche zurückzuführen, die von der Sojabohne in einer gegebenen Zeit entwickelt wird; je mehr die Blattoberfläche wächst, desto mehr CaO wird gebraucht. Dem Verhältnis CaO : MgO im Boden, speziell ihren in assimilierbarer Form vorhandenen Verbb., mufs daher eine gröfsere Aufmerksamkeit als bisher zugewendet werden, und für das Kalken des Bodens ist nicht nur die absolute Menge des CaO mafsgebend, sondern in viel höherem Grade das Verhältnis CaO : MgO. Vf. weist schliefslich darauf hin, dafs auch bei seinen Verss. die giftige Wirkung der MgO, wenn kein CaO vorhanden war, sowie der grofse Einflufs des CaO auf die B. von Wurzelhaaren, wie ihn auch Loew beobachtet hatte, sich deutlich erkennbar machte. (Bull. Coll. Agric. Tokio **4**. 361—70. März.) Mach.

T. Furuta, *Bis zu welchem Grade soll der Boden gekalkt werden?* Zur Entscheidung der Frage, wie stark ein Boden gekalkt werden mufs, wenn es sich nicht darum handelt, die Kalkarmut des Bodens zu beseitigen, sondern einen überschüssigen Gehalt von MgO unschädlich zu machen, stellte Vf. Vegetationsverss. an, bei denen ein Boden verwandt wurde, dessen Gehalt an assimilierbarem CaO und MgO sich wie 1 : 1 verhielt (ca. 0,5 %) und bei dem dies Verhältnis durch Zugabe von CaO, bezw. $MgCO_3$ modifiziert wurde. Versuchspflanzen waren Kohl, Buchweizen und Hafer. Das günstigste Verhältnis CaO : MgO für die Entw. der Pflanzen war danach bei Buchweizen 3 : 1, bei Kohl 2 : 1 und bei Hafer 1 : 1. Die vorliegende Frage beantwortet Vf. in folgender Weise: Die Kalkung ist nach Feststellung des Bodengehalts an assimilierbarem CaO und MgO, die Vf. durch Behandlung mit heifser konz. HCl zu bestimmen empfiehlt, so zu bemessen, dafs, wenn blattreiche Gewächse gebaut werden sollen, das Verhältnis CaO : MgO wie 3 : 1 wird, während bei Hafer oder ähnlichen Cerealien ein Verhältnis von 1 : 1 zweckentsprechend sein dürfte. (Bull. Coll. Agric. Tokio **4**. 371—79. März.) Mach.

O. Loew, *Kalkfaktor für verschiedene Gewächse.* Vf. giebt eine kurze Zusammenfassung der bisherigen Erfahrungen über die Bedeutung des sogenannten Kalkfaktors (CaO : MgO = x : 1) für die Feldfrüchte und weist darauf hin, dafs seine in früheren Arbeiten entwickelte Theorie über die physiologische Rolle des CaO und der MgO durch die neueren Arbeiten, namentlich durch die von Asō und Furuta (s. die

vorst. Reff.) durchaus bestätigt wird. Nach dieser Theorie ist CaO für die B. gewisser Ca-haltiger Nukleoproteine zum Aufbau der Nukleine und Chlorophyllkörper notwendig, während MgO, als Bildner ll. Salze, zur Erleichterung der P_2O_5-Assimilation dient. Ein Überschuſs an CaO würde daher die P_2O_5-Aufnahme erschweren und die B. ll. Mg-Phosphate hindern können, während andererseits ein Überschuſs an MgO beim Aufbau der Zellen die B. der Nukleinverbb. ungünstig beeinflussen und die schon gebildeten in die andere Eigenschaften besitzenden Mg-Verbb. umwandeln würde. Daſs Nuklein und Chlorophyllkörner durch einen Überschuſs an MgO leiden, läſst sich an in entsprechend zusammengesetzte Fll. gebrachten, grünen Algen (Spirogyra) leicht beobachten. Die Funktionen von CaO und MgO sind nach alledem eng miteinander verknüpft, da die Nukleine sowohl CaO wie P_2O_5 als Konstituenten benötigen. Dies gilt auch für den tierischen Organismus. Das vom Vf. abgeleitete Gesetz, daſs, je gröſser die Zellmasse eines Organs ist, desto gröſser auch sein Kalkgehalt ist, ist vielfach bestätigt worden. (Bull. Coll. Agric. Tokio **4**. 381—85. März.) MACH.

K. Asō, *Kalkgehalt phanerogamer Parasiten.* Die Annahme, daſs Chlorophyllkörner CaO bedürfen, wird durch die Thatsache bestätigt, daſs chlorophyllfreie Parasiten (Cuscuta europaea) und etiolierte Pflanzenteile weniger CaO bedürfen. Die Unters. einer anderen chlorophyllfreien Pflanze, der asiatischen Orchidee *Gastrodia elata, Bl.*, von der es noch unbestimmt ist, ob sie saprophytisch oder parasitisch lebt, ergab gleichfalls, daſs sowohl in den ober- wie unterirdischen Teilen der Pflanze das Verhältnis CaO : MgO nahezu wie 1 : 1 ist, während in chlorophyllführenden Pflanzenteilen stets bei weitem mehr CaO gefunden wird. Daraus ergiebt sich, daſs der Chlorophyllgehalt das Verhältnis CaO : MgO in den Blättern bestimmt, und daſs, je mehr Chlorophyll vorhanden ist, desto gröſser die CaO-Menge im Verhältnis zu MgO werden wird. (Bull. Coll. Agric. Tokio **4**. 387—89. März.) MACH.

W. A. Withers und G. S. Fraps, *Salpeterbildung in verschiedenen Böden.* Früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 318. C. **1901**. II. 368) haben Vff. gezeigt, daſs von der Pflanze aus N-haltigen Düngemitteln so viel Stickstoff aufgenommen wird, als der in Nitrat umgewandelten Menge entspricht. Zur Aufklärung der Gründe des eigenartigen Verhaltens des Ammonsulfats (l. c.) wurden vergleichende Unterss. angestellt über das Verhältnis der Salpeterbildung von Ammonsulfat und Baumwollsamenmehl in verschiedenen Böden bei Gegenwart und Abwesenheit von $CaCO_3$. Die Ausführung der Verss. geschah in der gleichen Weise, wie früher. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. Zusatz von $CaCO_3$ erhöht immer die Nitrifikation sowohl von Baumwollsamenmehl, als auch von Ammoniumsulfat, besonders die des letzteren. Bei einigen Böden ist die nitrifizierte prozentuale Menge N beim Ammoniumsulfat gröſser, als beim Baumwollsamenmehl, bei anderen ist das Umgekehrte der Fall), auch bei Gegenwart von $CaCO_3$. Für das Verhalten des Ammoniumsulfats sind wahrscheinlich die folgenden Gründe maſsgebend: a) die Gegenwart von Ammoniumsulfat verringert die Wirksamkeit der nitrifizierenden Organismen; b) die produzierten SS. wirken hemmend auf dieselben ein; c) verschiedene Böden enthalten verschiedene Arten von Organismen, von denen einige organischen, andere Ammoniakstickstoff bevorzugen. — Es ist kein Beweis vorhanden für die Nichtexistenz von Organismen, die organischen Stickstoff direkt nitrifizieren. Die Thatsache, daſs solche Organismen nach den bisher üblichen Methoden nicht isoliert worden sind, erklärt sich aus der Anwendung von Ammoniumsalzen in den Nährmedien. Ammoniumsalze können aber nicht zur Ernährung solcher Organismen dienen. Das Kalken saurer Böden befördert die Nitrifikation. — Fortgesetzte Anwendung von Ammonsulfat bei einem vorher gekalkten Boden verstärkt die Fähigkeit derselben Ammoniumsulfat

zu nitrifizieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 528—34. Juni [22/2.] North Carolina Experiment Station.) ALEXANDER.

J. W. Leather, *Die Probenahme von Böden*. Es wurden in Indien Verss. gemacht über die Genauigkeit der Probenahme von Böden mittels des Stangenbohrers und die Übereinstimmung zwischen den Proben durch Bestimmung des Gesamtstickstoffs, der wirksamen Phosphorsäure u. des wirksamen Kalis geprüft. Die Resultate zeigten in den meisten Fällen sehr gute Übereinstimmung zwischen den Proben, doch wurden in einigen Fällen auch etwas zu große Abweichungen beobachtet. Eine Betrachtung der von DYER im Weizenboden von Rothamsted ausgeführten Phosphorbestimmungen zeigte, daſs die dort angewendete Methode der Probenahme ebenso gute Resultate lieferte, wie die Stangenbohrermethode. Beide aber entsprechen nicht den zu stellenden Anforderungen; vielmehr verlangen die neueren Methoden der Bodenuntersuchung auch genauere Methoden der Probenahme. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 125—27. 12/6. [28/5.*].) FAHRENHORST.

Th. Schloesing fils, *Die wasserlöslichen Phosphate des Bodens*. Im Anschluſs an seine früheren Arbeiten (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 53; C. **1902**. I. 367) berichtet Vf. über weitere Verss. In identischen Bodenproben, die das eine Mal trocken, das andere Mal in feuchtem Zustande 4 Monate (unbebaut) gelegen hatten, wurde bei der in der früher angegebenen Weise durchgeführten Bestimmung eine erhebliche Zunahme der in W. l. Phosphate in den feucht gehaltenen Proben festgestellt. Es ergiebt sich hieraus eine natürliche Quelle von l. P_2O_5, die für die Vegetation ohne Düngung sehr wirksam sein kann. Der Vergleich einiger Bodenproben von Rothamsted, von denen die eine unter dauernder Düngung, die andere ungedüngt 40 Jahre lang Weizen getragen hatte, ergab, daſs in der letzteren die Gesamt-P_2O_5 etwa die Hälfte, die in W. l. P_2O_5 aber nur einen sehr geringen Bruchteil der in der ersten Probe enthaltenen ausmachte.

Die in W. l. Bodenphosphate sind, wie Vf. betont, natürlich nicht mit der in W. l. P_2O_5, bezw. Phosphaten der gewöhnlichen Dünger vergleichbar. Es soll durch die Unterss. nur die Bedeutung dieser an sich swl. Phosphate des Bodens für das Pflanzenwachstum gezeigt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1383—85. [9/6.*].) MACH.

J. Boes, *Über das Martellin*. Vf. bestätigt die Beoachtungen von HILLEBRAND (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 362; C. **1902**. I. 1176) über einige Fehlerquellen bei der Bestimmung der SiO_2 und teilt im Anschluſs daran die Analyse des Martellins, eines Kali-*Düngermittels* — 19,69% K_2O, 57,50% SiO_2, 20,41% H_2O — mit. (Apoth.-Ztg. **17**. 422. 18/6.) DÜSTERBEHN.

E. de Cillis, *Agrikulturchemische Untersuchungen über das Fertilisierungsvermögen der Bohne*. Vf. legte sich die Fragen vor, in welchem Grade die Kultivierung der Bohne den Boden an Stickstoff bereichert, wie ihr Anbau den Ertrag und das Prod. des nachfolgenden Getreides beeinfluſst, und ob es möglich ist, das Fertilisierungsvermögen der Bohne zu erhöhen. Zu den Verss. benutzte Vf. die in Sizilien angebaute Faba vulgaris lutescens maior H. Die im Jahre 1897 angefangenen Verss. betrafen: a) die Vegetation der Bohne, das Verhältnis ihrer verschiedenen Teile zu den verschiedensten Perioden, b) die Absorption von Stickstoff in der Bohne, ebenfalls in den verschiedenen Pflanzenteilen unter den verschiedensten Bedingungen, c) Berechnung des im Boden zurückgelassenen Stickstoffs, und d) die von der Bohne hinterbliebene Fruchtbarkeit. (Forts. folgt.) (Staz. sperim. agrar. ital. **35**. 85—128.) ROTH.

R. Ulbricht, *Vegetationsversuche über die Wirkung der Kalkerde und Magnesia*. Unter Bezugnahme auf die bereits früher (Landw. Ver.-Stat. **52**. 383; C. **1900**. I. 362)

geschilderte Anordnung seiner 1892 mit Gerste angestellten Verss. trägt Vf. die aus diesen Verss. gewonnenen Ergebnisse nach und berichtet über weitere umfangreiche, 1896—1899 ebenfalls mit Gerste ausgeführte Verss. Zur Deutung der Ergebnisse bedient sich Vf. sowohl der Methode „der Durchschnitte“ als der „der Höchsterträge“, welch' letzterer Vf. im allgemeinen einen höheren Wert beizulegen geneigt ist, wenn sie auch in der Mehrzahl der Fälle u. vor allem bezüglich der wichtigeren Entwickelungsverhältnisse zu denselben Resultaten geführt hat. Der Wert und die Berechtigung der beiden Methoden werden eingehend beleuchtet. Die Beobachtung, dafs die Unterbringung des Kalkes vor dem Anbau in manchen Fällen ungeeignet ist und die volle Wirkung nicht erreicht wird, war Veranlassung, dafs der Kalk 1896 bereits im Februar und 1897—1899 noch früher dem Boden beigemischt wurde. Infolge einer auch sonst etwas anderen Anordnung werden die 1896er Verss. gesondert von denen der Jahre 1897—1899 besprochen. Vf. giebt eine detaillierte Darlegung der Ergebnisse, deren Einzelheiten hier nicht wiedergegeben werden können, u. zwar in bezug auf den Einflufs der Kalkung u. Mergelung im Vergleich mit „ohne CaO u. MgO“, den Einflufs der Stärke der Kalkung und Mergelung, den Einflufs der MgO-Beigabe, die Wirkung der Mergelung gegenüber der der Weifskalk- und der Kalkmagnesit-Düngung, den Einflufs der Art der $CaCO_3$-haltigen Düngemittel u. schliefslich den Einflufs der Jahreszeit. (Landw. Ver.-Stat. 57. 103—66. Dahme. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) Mach.

J. **Klein**, *Schweinefütterungsversuche mit Fischfuttermehl, Maiskeimölkuchen und Weizenkleie.* Die zu prüfenden Futtermittel wurden den Versuchstieren als teilweiser Ersatz der Gerste in einem aus Gerstenchrot, Magermilch und Molken bestehenden Grundfutter gegeben. Das Maiskeimmehl hatte bezüglich der Gewichtszunahme dieselbe Wirkung, die Weizenkleie blieb nicht unerheblich hinter der Gerste zurück. Die Futterkosten waren für 1 kg Gewichtszunahme bei Gerste und Maiskeimmehl gleich, bei Kleie um ein weniger höher. Die Erfahrung, dafs bei Mastrationen ein hoher Proteïngehalt nicht besser wirkt, wurde bestätigt; es scheint viel mehr auf den Gehalt an verdaulichen Nährstoffen überhaupt anzukommen. Mäfsige Rationen bedingen eine teurere Mastung als eine intensivere Fütterung.

Das Fischmehl wurde von dem einen Tiere nur ganz kurze Zeit genommen und bewirkte bei dem anderen Tiere stark verminderte Frefslust. Daher kann das Fischmehl nicht als für die Mast geeignet angesehen werden, obwohl die Kosten der Gewichtszunahme des einen Tiers nicht erheblich höher als bei den anderen Rationen war. Da von anderer Seite bessere Erfolge mit Fischmehl erzielt wurden, vermutet Vf., dafs es sich eventuell zur billigen Ernährung ganz junger, noch nicht wählerischer Tiere eignen dürfte.

Ein Einflufs der Fütterung auf den Speck zeigte sich darin, dafs das Fischmehl bei längerer Fütterung Erhöhung des Schmelzpunktes und Erniedrigung der Jodzahl herbeiführte. Das Maiskeimmehl scheint ebenso wie Mais den Ölgehalt des Speckes (höhere Jodzahl) zu erhöhen. Der Geschmack des Fleisches wurde durch die Fütterung nicht beeinflufst (Milch-Ztg. 31. 369—72. 14/6. Proskau. Milchwirtsch. Inst.) Mach.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. **Viola**, *Das Gesetz der einfachen rationalen Indizes und die flüssigen Krystalle.* Die Zusammenfassung der Resultate des Vf. übersetzt der Ref. Bauer folgendermafsen: Das Grundgesetz der Krystalle wurde zum erstenmale von Haüy aufgestellt auf Grund einer speziellen Theorie über die Struktur der Krystalle in Verb. mit deren Spaltbarkeit. Um die Willkürlichkeit zu beseitigen, die mit dem Begriff der

rationalen Indizes zusammenhängt, führte HAÜY die Bedingung ein, dafs die Indizes, die nach HAÜY an den Krystallen beobachtet werden, einfache Zahlen sein müssen. In der Folge wurde von BERNHARDI, WEISS und MÖBIUS das Gesetz der einfachen rationalen Indices in die identische Form des Zonengesetzes übergeführt, und in der Übereinstimmung der beobachteten und der aus dem HAÜY'schen Gesetze abgeleiteten möglichen Symmetrien hatte man eine indirekte Bestätigung dieses Gesetzes.

Aber die Flächen der Krystalle führen nie auf einfache rationale Indizes ohne Korrektion ihrer Lage, und damit wird das Gesetz von HAÜY ein Axiom als Konsequenz der homogenen Struktur. — Die Formen der festen Krystalle nähern sich oft den einfachen rationalen Polyedern bedeutend und sogar sehr bedeutend, also müssen diese der mathematische Ausdruck einer vollkommen homogenen Struktur sein. Dieses Postulat fand seine Bestätigung in den möglichen Symmetrien der Krystalle, die man in derselben Weise aus dem Gesetz von HAÜY, wie auch aus der Theorie der Struktur ableiten kann. Alsdann wurde gezeigt, dafs die an den Krystallen beobachteten möglichen Symmetrien von der Struktur und vom HAÜY'schen Gesetze unabhängig sind. Damit verlieren beide die einzige Stütze, von der sie gehalten werden. Dazu kommt, dafs die an den Krystallen beobachteten physikalischen Erscheinungen in derselben Weise auch an Fll. und selbst an Gasen wahrgenommen werden können, wo die für die festen Krystalle angenommene Struktur nicht zulässig ist. (Processi verbali d. Soc. tosc. di scienze naturali. Pisa. 17/3. 1901; N. Jahrb. f. Mineral. **1902**. II. 1—2. Ref. BAUER). HAZARD.

H. B. Cornwall, *Vorkommen von Greenockit auf Calcit zu Joplin Missouri.* Gelbe Überzüge von Greenockit auf dem Sphalerit des Joplin-Zinkdistrikts sind nichts Ungewöhnliches, jetzt erhielt Vf. auch Calcite mit solchen Überzügen und suchte zu ermitteln, in welchem Verhältnis das Kadmiumsulfid darin enthalten sein möchte. Der glänzend gelbe, staubartige Greenockit kann mit dem Finger leicht entfernt werden, unter ihm findet sich dann meist noch ein anderer mit der Messerspitze abschabbarer Überzug, der aus Sphalerit zu bestehen scheint. Zunächst liefs sich in dem Anflug Zink und Kadmium nachweisen, dann wurde, obwohl nur kleine Mengen zur Verfügung standen, ermittelt, dafs 23,07 % Cd oder 29,66 % CdS zugegen waren. Da der Sphalerit zwar die Cd-Rk. giebt, aber dasselbe doch blofs spurenweise enthält, ist mit jenen Resultaten erwiesen, dafs wirklich Greenockit vorliegt. (Am. J. Science. SILLIMAN [4] **14**. 7—8.) ETZOLD.

H. Baumhauer, *Über einen neuen flächenreichen Krystall von Seligmannit.* Vf. beschreibt einen $^3/_4$ mm langen und $^1/_2$ mm breiten Krystall des Minerals, das er früher (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1901**. 110—17; C. **1901**. I. 643) benannte u. vermutungsweise als Cu-haltiges Bleisulfarsenid ansah. Die Ausbildung ist so vorzüglich, dafs sich etwa 40 Flächen erkennen lassen. Zu den 16 bekannten kommen 7 neue Formen, von allen diesen 23 treten 18 auch am Bournonit auf. Es liegt Zwillingsbildung nach (110) vor. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1902**. 611—14. 5/6.) ETZOLD.

E. H. Barbour, *Über Sandkrystalle.* Die miocänen Sande in der Great Plains Region von Nebraska und Süddakota sind lokal durch Kalkspat cementiert. Am Devil Hill im mittleren Süddakota bedeckt eine dünne Lage partiell cementierten Sandes den Gipfel. Derselbe ist mit fafsförmigen, hexagonalen Sandkrystallen angefüllt, die an Vollkommenheit der Form sich mit denen von Fontainebleau messen können. Das sie führende Sandlager ist ungefähr 1 m mächtig. Der Sand ist so fein wie Seesand, die Krystalle liegen darin so locker, dafs sie mit dem Finger herausgenommen werden können. In der darüber liegenden Schicht bilden sie Verwachsungen und Zwillinge, noch höher fest gepackte Gruppen, und das Gipfellager

des Sandfelsens ist ein kompaktes Aggregat von Krystallen, das allen Sand zu einer harten, krystallinischen Felsmasse verkittet. Die ausgezeichnete Schichtung des Sandes geht ununterbrochen durch die Krystalle hindurch, letztere messen 6 bis 380 mm. Die Analysen von vier Krystallen (1—4), einer großen Konkretion (5) u. die des krystallisierten Sandsteins ergaben:

	1	2	3	4	5	6
°/₀ Sand . . .	63,07	63,55	64,22	64,40	61,88	63,43
°/₀ des Löslichen	36,93	36,45	35,78	35,60	38,12	36,75.

Die einfacheren Krystalle sind gerundete Skalenoeder mit einem Rhomboeder an den Endecken. (Bull. soc. geol. Amer. 12. 1901. 165—72; N. Jahrb. f. Mineral. 1902. II. 21—24. Ref. Bayley.) Hazard.

J. S. Flett, *Die Trappgänge auf den Orkneyinseln.* Die teils lamprophyrischen, teils aplitischen Ganggesteine durchsetzen den Old Red Sandstone und sind wahrscheinlich miocänen Alters. Zu den ersteren gehört das *Bostonit* von Onston Ness, der an den Salbändern dunkler und feinkörniger ist als in der Mitte. Die helle Varietät enthält zellige, nach dem Karlsbader Gesetz verzwillingte Anorthoklase, die holokrystalline Grundm. ist reich an ziemlich grobkörnigem Feldspat, während Quarz und frische Fe- und Mg-haltige Mineralien gänzlich fehlen. Durch Plagioklas- und Chloritreichtum ist dieses V. lokal basischer als irgend ein anderes (1.). — Die melanokraten Gesteine zerfallen in Camptonite, Monchiquite, Alnöite, nebst Biotitmonchiquiten u. in Melilithmonchiquite (neue Bezeichnung!). Die *Camptonite* sind nur zum Teil porphyrisch und bestehen aus Olivin, Augit, brauner Hornblende und Plagioklas. Accessorisch sind: Magnetit, Ilmenit, Pyrit, Apatit, Biotit u. Orthoklas. In den porphyrischen Varietäten ist Olivin häufig, während die Grundm. aus Hornblende oder Augit (auch aus beiden gemeinsam), sowie aus Plagioklas nebst (bisweilen!) Orthoklas besteht. Farbe schwarz oder tief dunkelgrün, Struktur panidiomorph. 2. V. von Rennibuster. — Die *Monchiquitgänge* bestehen aus schwarzgrünem, feinkörnigem Gestein, das u. Mikr. idiomorphe, serpentinisierte Olivine zeigt, die Magnetit, Chromit oder Perowskit umschliefsen. Auch brauner, pleochroitischer Pyroxen und dunkelbrauner, nahezu einaxiger Biotit sind erkennbar. Die Grundm. ist leicht zersetzbares und hierbei Zeolithe (Analcim) lieferndes Glas mit radialstrahligen Bündeln von Feldspatmikrolithen. 3. Monchiquit von Grainbank. — *Alnöite* und Biotitmonchiquite sind selten. Makroskopisch fallen an dem tiefgrünen bis schwarzen Gestein kleine Biotitplatten auf. U. Mikr. erkennt man Olivin, der Magnetite und Perowskite umschliefst, und Augitkrystalle mit farblosem Zentrum und rotbraunen Rändern. Die Grundm. ist teils isotrop, teils sind Biotit u. Augit nachweisbar. Krystallisationsfolge: Perowskit, Apatit, Magnetit, Olivin, Augit teilweise, Biotit teilweise, Augit (2. Kryst.), Melilith, Biotit (Rest), Augit der Grundm., Melilith, Nephelin oder Gesteinsglas. 4. Alnöit von Naversdale. — *Melilithmonchiquit* nennt Vf. ein zu Long Geo auf Holm auftretendes Ganggestein, dessen Grundm. ganz oder fast ganz aus Melilith besteht, und das im übrigen vollständig einem Monchiquit gleicht. — Die melanokraten Gesteine gehen in einander über, stehen aber in scharfem Gegensatz zu den leukokraten.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO
1.	52,00	0,98	18,06	2,18	5,14	0,25	2,84
2.	41,99	—	17,58	6,17	8,33	0,29	8,03
3.	42,51	—	12,04	2,67	7,52	0,83	12,00
4.	35,54	2,03	11.72	5,86	5,99	0,32	13,56
5.	33,87	2,12	15,25	2,37	5,15	0,32	12,52

	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	P_2O_5	CO_2	Summe
1.	4,59	3,78	4,68	1,84	—	3,59	99,93
2.	8,53	2,12	2,81	2,99	—	1,80	100,64
3.	11,83	2,75	2,15	2,96	—	3,46	100,72
4.	15,83	1,91	2,24	1,67	—	4,30	100,97
5.	14,43	1,41	1,02	2,47	0,99	8,64	100,56.

(Transact. Roy. Soc. Edinburgh **39**. 865—905; N. Jahrb. f. Mineral. **1902**. II. 65—67. Ref. SOMMERFELDT.) HAZARD.

L. Balbiano, *Untersuchungen über italienische Erdöle.* Im Anschluſs an die Unterss. von CECCHI-MENGANINI (Gaz. chim. ital. **29**. I. 460; C. **99**. II. 547) hat Vf. gemeinsam mit **Mario Palladini** das Petroleum von Valleia bei Piacenza geprüft, das besonders reich an Leichtölen, Kp. unter 150°, ist; es enthält davon 54,4°/₀, während das von Salsomaggiore u. das von Ozzano 27,5, bezw. 38,8°/₀ flüchtige Öle enthalten. In den Fraktionen des Öles von Valleia, Kp. 57—87°, fanden sich keine Olefine; denn beim Durchschütteln mit einer gesättigten Lsg. von Merkuriacetat (vgl. BALBIANO u. PAOLINI, Chem.-Ztg. **25**. 932; C. **1901**. II. 1182) trat keine Reduktion zu Merkuroacetat ein. Unter den mit HNO_3 erhaltenen Oxydationsprodd. lieſsen sich *Bernsteinsäure* u. *Adipinsäure* nachweisen, und ist daraus auf die Ggw. von *Methylcyklopentan* und *Cyklohexan* in dem untersuchten Erdöl zu schlieſsen. Dagegen ist die B. geringer Mengen von Nitrobenzol noch nicht beweisend für die Ggw. von Bzl. im Erdöl.

Experimenteller Teil. 10 kg des Rohpetroleums lieferten 2,32 kg leichte Öle, Kp. unter 120°, die weiter rektifiziert wurden. Die ersten Fraktionen, Kp. unter 57° und 57—62°, ergaben bei 60stündigem Kochen mit HNO_3, D. 1,41, geringe Mengen *Nitrobenzol*, das von dem Methylcyklopentan, Kp. 71—72°, herrühren kann. Bei analoger Behandlung lieferte die Fraktion, 62—67°, neben Nitrobenzol *Bernsteinsäure*, $C_4H_6O_4$, F. 185°, die die Ggw. von *Methylcyklopentan* anzeigt, während die Fraktionen 67—72°, 72—77°, 77—82°, 82—87°, ein Säuregemisch, F. 135—165°, gaben, aus dem durch Behandeln mit Acetylchlorid, Bzl. und mit Anilin neben geringen Mengen *Acetanilid Aniladipinsäure*, $CONHC_6H_5(CH_2)_4COOH$, F. 153°, *Adipinsäure*, $C_6H_{10}O_4$, F. 150°, sowie *Dianiladipinsäure*, $CO(NHC_6H_5)(CH_2)_4CO(NHC_6H_5)$, aus verd. A. glänzende, weiſse Nadeln, F. 229—230°, unl. in W. isoliert wurden. Die letztgenannte bisher noch nicht beschriebene S., die (0,3 g) durch ½stündiges Erhitzen mit 2—3 ccm konz. HCl im Einschmelzrohr auf 110° Adipinsäure zurückbildet, wurde noch zum Vergleich aus dieser S. (0,6 g) durch Erhitzen mit 0,45 ccm PCl_5 und alsdann mit 4 g Anilin dargestellt. Die so gewonnene Dianiladipinsäure, $C_{18}H_{20}O_2N_2$, bildete weiſse, identische Nadeln, F. 233°. (Gaz. chim. ital. **32**. I. 437 bis 447. 12/6. [8/2.] Rom. Chem. pharmaz. Univ.-Inst.) ROTH.

G. Nussberger, *Chemische Untersuchung der eisenhaltigen Gipsthermen von Vals im Lugnetz.* Die Therme ist interessant, weil bei ihr das aus der Tiefe des Bohrlochs flieſsende W. von dem höher oben zuflieſsenden getrennt werden kann. Beide Quellen weichen im Eisen- und CO_2-Gehalt erheblich voneinander ab, während die übrigen Bestandteile bei beiden in gleichem Verhältnis vorhanden sind. Dies ergiebt sich aus folgenden Analysenresultaten, die nicht auf die Oxyde der Metalle, sondern auf deren Ionen bezogen sind. 1. obere, 2. untere Quelle:

	Na	K	NH_4	Sr	Ca	Mg	Fe
1.	0,1041	0,0266	0,0029	0,0111	4,7257	0,6005	0,0404
2.	0,1068	0,0237	0,0041	0,0123	4,8101	0,6205	0,0610

	Mn	Cl	SO_3	SiO_2	CO_2	Summe
1.	0,0034	0,0272	10,3829	0,2008	2,1162	18,2418
2.	0,0049	0,0282	10,6346	0,2332	2,1363	18,6760.

(Jahresber. d. naturf. Ges. Graubündens **43**. 67—68. 1900; N. Jahrb. f. Mineral. **1902**. II. 75. Ref. SOMMERFELDT.) HAZARD.

Thoulet und Chevallier, *Über die Dichte des Ozeanwassers.* Vff. haben beobachtet, daß man bei ein und derselben Probe W. verschiedene Resultate erhält, je nachdem ob man mit Hilfe der hydrographischen Tabellen den Kochsalzgehalt nach der direkt bestimmten $D^0{}_4$. oder nach dem direkt ermittelten Halogengehalt berechnet. Bei 23 Proben aus dem nördlichen Atlantischen Ozean betrug die mittlere Differenz + 0,01, bei 8 Proben aus dem Mittelländischen Meer — 0,12. Diese Beobachtungen bestätigen die Hypothese, daß WW. von ein und derselben D. nicht immer die gleiche Menge Cl enthalten oder, mit anderen Worten, nicht immer die gleiche chemische Zus. zeigen. (C. r. d. l'Acad des sciences **134**. 1606—7. [30/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. P. Merrill, *Über einen Meteorstein, der am 15. Mai 1900 nahe bei Felix, Perry County, Alabama, fiel.* Der $^1/_2$12 Uhr vormittags fallende Stein drang 15 cm tief in die Ackererde ein. Ein 2049 g schweres Stück gelangte in das Washingtoner Nationalmuseum. Vf. rechnet den Stein zu den Kugelchondriten u. vergleicht seine Struktur mit WARRENTON, seine dunkle Färbung mit LANCÉ. Chondren u. Fragmente von Olivin, Augit und Enstatit, sowie Nickeleisen und Troilit liegen in einer dunklen, opaken oder schwach durchscheinenden Grundm. Unregelmäßig begrenzte, aus feinen, farblosen, schwach doppelbrechenden Körnchen bestehende Partien werden als besonders charakteristisch hervorgehoben, Vf. vermutet, daß ein feldspatartiges Mineral vorliegt.

Fe	Ni	Co	Cu	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	FeS	MnO	NiO + CoO
2,59	0,36	0,08	0,01	33,57	3,24	0,80	26,22	4,76	0,68	1,01

CaO	MgO	K_2O	Na_2O	C (Graphit)	H_2O bei 110°	Summe	D.
5,45	19,74	0,14	0,62	0,36	0,16	99,79	3,78.

Danach ist die mineralische Zus.: 3,04 Nickeleisen, 4,76 Troilit, 1,17 Chromit, 0,36 Graphit, 72,60 l. und 18,07 unl. Silikate. Der Gehalt an Kalk (6,43%) und Thonerde (2,73%) im l. u. der Thonerdegehalt (6,97%) im unl. Teil sind ungewöhnlich hoch. (Geolog. Centralblatt **2**. 355. Ref. COHEN.) ETZOLD.

Henri Moissan, *Über die Farbstoffe der Figuren in der Grotte von Font-de-Gaume.* Die für die Malereien in der Grotte von Font-de-Gaume verwendeten Farben erwiesen sich bei der Unters. als Ocker aus Eisen- und Manganoxyden. (C. r. d. l'Acad des sciences **134**. 1539—40. [23/6.*].) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Otto Mühlhäuser, *Der Ventilator im Schwefelsäurebetriebe, ein Beitrag zur Geschichte der Schwefelsäurefabrikation.* Vf. konstatiert, daß das Verdienst, den Ventilator in den Schwefelsäurebetrieb zur Fortbewegung der Röstgase eingeführt zu haben, dem verstorbenen Hüttenbaumeister HAGEN in Halsbrücke gebührt, welcher bereits 1878 in der Halsbrückener Schwefelsäurefabrik zwei ROOT'sche Ventilatoren aus Hartblei erbaute und aufstellte. HEGELER hat die Neuerung weiter entwickelt, FALDING deren allgemeinere Einführung bewirkt. Durch die Einschaltung des Ven-

tilators ist der Schwefelsäureapparat erst zur Maschine geworden. (Z. f. angew. Ch. 15. 672—74. 8/7.) Woy.

George F. Jaubert, *Über einen neuen Modus der Darstellung von Sauerstoff mit Hilfe von Oxylith.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad des sciences; s. C. 1902. I. 1086.) Vf. nennt das l. c. erwähnte, in 100 g schwere Würfel gepreſste Alkalisuperoxyd „*Oxylith*". (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 566—68. 20/6.) Düsterbehn.

A. Ledebur, *Über einen Gehalt des Eisens an Calcium und Magnesium.* Gray hat (Journal of the Iron and Steel Instituts 1901. II. 144) mitgeteilt, daſs im elektrischen Ofen erzeugtes Siliciumeisen regelmäſsig Calcium u. Magnesium enthalte. Bisher ist angenommen worden, daſs sich Eisen mit Ca u. Mg nicht legiere. Vf. hat besondere Verss. angestellt, ob Martineisen oder Tiegelstahl die genannten Metalle aus Calciumcarbid, resp. Magnalium oder in Form metallischen Magnesiums aufnehmen könnten. Die Verss., deren Anordnung genau mitgeteilt wird, fielen völlig negativ aus. Auch im Hochofen hergestelltes Siliciumeisen vermochte nicht, aus Calciumcarbid Ca aufzunehmen. Dagegen hatte im elektrischen Ofen dargestelltes Siliciumeisen thatsächlich einmal 0,16% Ca u. 0,06% Mg., in einer anderen Probe 0,59% Ca u. 0,03% Mg. Vf. nimmt an, daſs im elektrischen Ofen Calciumsilicid gebildet wird, welches im siliciumreichen Eisen l. ist. (Stahl u. Eisen 22. 710—13. 1/7.) Woy.

Sergius Kern, *Harter Werkstahl.* Für die Fabrikation von Panzerplatten eignet sich Stahl, der 2% Wo, 0,5% Mo, 0,9% C, 0,2% Mn und 0,18% SiO_2 enthält. Der Gehalt an P und S muſs möglichst gering sein und darf zusammen 0,03% nicht übersteigen. Der Stahl muſs durch den Tiegelprozeſs dargestellt werden. (Chem. News 85. 282. 13/6. [6/6.] St. Petersburg.) Alexander.

Ferd. Fischer, *Zur Theorie des Bessemerverfahrens.* Die von Ponthière (Journal of the Iron and Steel Institute 1897) angestellten thermochemischen Berechnungen sind für den Bessemerprozeſs nicht zutreffend. Auch der Hypothese von Müller (Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1878. 384), der Bessemerprozeſs sei eine indirekte Verbrennung, u. die direkte Verbrennung sei unmerkbar, kann Vf. nicht beitreten. Vf. zergliedert die beim Bessemerprozeſs in Betracht kommenden chemischen Rkk. u. kommt auf Grund der hierbei zu konstatierenden thermochemischen Gleichungen zu dem Schluſs, daſs beim Bessemerprozeſs neben der direkten Verbrennung eine Reihe umkehrbarer Rkk. stattfinden, welche einem Gleichgewichtszustande zustreben, welcher von der Wärmetönung, der Temperatur u. den Mengenverhältnissen abhängig ist, u. wobei auch die Zeitdauer der Aufeinanderwirkung von Einfluſs ist. Zur Klarstellung dieser Verhältnisse seien noch umfassende Verss. im Lab., ferner an der Birne selbst durch Untersuchung des Metalles, der Schlacke u. der Gase, durch Porzellanrohr entnommen, erforderlich. (Z. f. angew. Ch. 15. 612—15. 24/6.) Woy.

W. Borchers, *Die Zugutemachung bisher schwer oder nicht verhüttbarer Zinkerze, zinkhaltiger Zwischen- und Abfallprodukte.* Als Rohmaterialien kommen in Betracht blendische Bleiglanze, schwerspathaltige Zinkblende, blendische Pyrite, stark kieselsäurehaltige arme Zinkerze, Abfälle von der Verzinkerei. Vf. macht Vorschläge, wie diese Prodd. verarbeitet werden könnten. Die beiden zuerst genannten Materialien wären durch Chloration in wss. Lsg., verbunden mit Laugerei u. Elektrolyse der entwässerten Chloride zu gute zu machen. Den Schwefel aus dem Chlorationsrückstande kann man nach dem Vorbilde der Verarbeitung der Sodarückstände nach dem Schaffner-Verf. durch Ausschmelzen aus dem Schlamme unter Druck gewinnen. Für stark kieselsäurehaltige Erze empfiehlt sich das Verf. von Dorsemagen der Verarbeitung im elektrischen

Ofen unter gleichzeitiger Gewinnung von Carborundum u. Dest. des Zinks. Blendische Pyrite werden nach erfolgter Abröstung so mit quarzhaltigen, bezw. eisenhaltigen Zuschlägen gattiert, daſs beim reduzierenden Verschmelzen im elektrischen Ofen das Eisen in Form von Ferrosilicium mit etwa 25 % Silicium erhalten wird. Das Zink destilliert hierbei in die Vorlagen über. Aus Verzinkereiabfällen wäre Chlorzink darzustellen u. dieses nach dem v. KÜGEL'schen Verf. in Mischung mit Kupferoxyd u. Calciumcarbid zu Zinkkupferlegierungen zu reduzieren. Hierbei ist nach Beendigung der Carbidrk. noch kurze Zeit in einem Tiegelofen zu erhitzen. (Z. f. angew. Ch. **26**. 637—42. 2/7. [22/5.*]. Aachen. Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Düsseldorf.) WOY.

Jul. Weltmann, *Abscheidung eines Distrontiumsaccharats aus den braunen Laugen des Strontianentzuckerungsbetriebes.* Die von dem Distrontiumsaccharat ablaufende klare Lauge scheidet, wenn sie einige Zeit bei 70° gehalten wird, einen braunen Körper aus, der im Mittel bei 4,8 % Polarisation 20,6 % SrO + $9H_2O$ enthält. Vf. hält es für wahrscheinlich, daſs dieser, anscheinend ein Polysaccharat darstellende Körper durch mit verlaufende Krystallisation von Strontiumhydrat einen höheren Sr-Gehalt bekommt. Durch Eintragen in sd. 10 %ige Strontianhydratlauge, rasches Filtrieren und Trocknen wurde fast immer n. Disaccharat, durchtränkt mit 10 %iger Decklauge, erhalten. Die durch Saturation des Prod. erhaltene „Saftmasse" zeigte hohen Gehalt an Raffinose, Salzen und organischen Nichtzuckerstoffen. Das Prod. ist in Zuckerlsg. und Chlorammon viel schwerer l. als reines Disaccharat des Betriebes, wird jedoch leichter l. durch Zusatz von etwas Schlempe. Bei dem in manchen Entzuckerungen üblichen Eindampfen (unter Druck) der die Nutschen verlassenden braunen Laugen scheiden sich wechselnde Mengen des Saccharats aus, die ebenfalls lediglich Disaccharat, verunreinigt durch Strontianhydrat, sind. Bei der Ausscheidung unter Druck werden jedoch noch andere gummöse Strontiansalze abgeschieden, die das Auswaschen und Lösen der Saccharate erschweren. Vf. hält wegen der mannigfachen Störungen im Betriebe und der geringen Vorteile das Eindampfen für verfehlt. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1902**. 585—89. Juni. Berlin.) MACH.

K. Andrlik, Vl. Staněk, B. Mysík und **Fr. Zdvihal**, *Filtration von Grünsirupen.* Die Bedeutung, die man neuerdings der Filtration der Grünsirupe bei der mit der Krystallisation in Bewegung, bezw. Schwefelung verbundenen beschleunigten Verarbeitung der Nachprodd. beilegt, veranlaſste eine Reihe von Unterss., die zunächst die günstigen Ergebnisse der Arbeitsmethoden von EGER-Oužic und von MAREŠ-Močovic durch Unters. an Ort und Stelle und Analyse der Proben zu verfolgen und damit ihre wahrscheinlichen Ursachen klarzustellen suchte. Vff. studierten in erster Linie die Filtrationswirkung der benutzten Filter durch Bestimmung des Schlammes im filtrierten und unfiltrierten Sirup. Die technische Filtration ist danach nicht vollkommen und bewirkt nur eine geringe chemische Reinigung, erleichtert jedoch zweifellos durch Verbesserung der physikalischen Beschaffenheit die spätere Verarbeitung. Vff. untersuchten des weiteren die Zus. des bei der Filtration verbleibenden Schlammes und geben schlieſslich eine eingehende Schilderung der in den Fabriken Oužic und Močovic benutzten Arbeitsweisen, sowie der Zus. der einzelnen Säfte und fertigen Prodd. Die Ergebnisse werden im Auszug zusammengestellt. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **26**. 501—26. Juni. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Ind.) MACH.

O. Mohr, *Über die Kontraktion der Würze beim Abkühlen.* Die Kontraktion der Würze beträgt nach den vom Vf. angestellten Verss. von 100 auf 17,5° C. 4,2 %, von 17,5 auf 5° C. 0,23 %. Da aber die Messung der Würze in der Pfanne nie genau bei 100° C., sondern meist etwas darunter erfolgt, so dürfte der von

Windisch vorgeschlagene Faktor 4,1 für die Messungen in der Praxis zur Benutzung zu empfehlen sein. Die Ausdehnungsangabe für die Temperatursteigerung von 4° R. auf 14° R. von $^1/_{60}$ ist zu streichen und durch $^1/_{400}$—$^1/_{500}$ zu ersetzen. Vf. hat auch die Würzevolume bei Temperaturen zwischen 17,5—100° festgestellt, um daraus eine Ausdehnungskurve für Würze konstruieren zu können, die einen Vergleich mit der Ausdehnung des reinen Wassers bei diesen Temperaturen gestattet. (Wchschr. Brauerei **19**. 340—43. 20/6. Inst. f. Gärungsgew. Berlin.) Proskauer.

A. Rosenstiehl, *Weine aus sterilem Traubenmost.* Vf. studierte den Einfluſs der Hefensorten auf die Bouquetbildung unter Benutzung steriler Moste in der Weise, daſs derselbe Most im Groſsen von verschiedenen Hefen vergoren und gleichzeitig der nicht sterilisierte Most wie gewöhnlich zur Weinbereitung verwandt wurde. Die Prüfung der fertigen Weine wurde von einer Kommission hervorragender Kenner vorgenommen, die ihr Urteil, ohne die Weine zu kennen und jeder für sich abzugeben hatten. Auf Grund dieser Prüfung, die besonders bei der einen Hefensorte sehr befriedigend ausfiel, hält Vf. den Schluſs für berechtigt, daſs die Hefen, wenn auch nicht alle, nicht nur lediglich den Zucker vergären, sondern auch auf einen bis jetzt noch nicht isolierten Bestandteil des Mostes einwirken, der nur in edlen Trauben vorkommt, wahrscheinlich bei jeder Sorte abweichende Eigenschaften besitzt und der Fermentwirkung einen gewissen Widerstand bietet. Dieser Körper existiert ebenso in den reifen Trauben der weniger begünstigten, wie in den der besten Lagen. Die Lagen der Eliteweine werden danach weniger durch die Qualität der Traube, als vielmehr durch die auf der Traube spontan vorkommenden Hefe charakterisiert. (C. r. d. l'Acad. des siences **134**. 1378—80. [9/6.*].) Mach.

A. Bouffard, *Einwirkung von schwefliger Säure auf Oxydase und Farbstoff von Rotwein.* Um den Einfluſs der SO_2 auf die Oxydase einiger Rotweine, die an der Luft schnelles Fahlwerden, Ausfällen des Farbstoffes, Entfärbung etc. zeigen, aufzuklären, stellte Vf. mit derartigem, leicht veränderlichem Rotwein eine Reihe von Versuchen an, aus deren Ergebnissen Vf. folgende Schlüsse zieht: Die SO_2 wirkt direkt auf die Oxydase und bildet einen wirksamen und dauernden Schutz gegen ihre Wirkungen. Die zuweilen beobachteten Miſserfolge sind jedenfalls auf zu schwache Dosen zurückzuführen, deren Höhe am besten für jeden Fall besonders festzustellen sein wird. Im allgemeinen genügt eine Gabe von 0,05 g pro Liter. Auſserdem wirkt die SO_2 konservierend auf die Farbe entweder durch Bindung des Luftsauerstoffs oder dadurch, daſs sie mit dem Farbstoff eine stabilere Verb. eingeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1380-83. [9/6.*].) Mach.

Henri Alliot, *Verwendung von Zuckerrohrhefen zur Vergärung von Apfelwein.* Die Bemühungen, solche Hefen ausfindig zu machen, die den Apfelweinen neben gutem Aroma und Aussehen eine milde Süſse verleihen, haben bisher zu keinem befriedigenden Erfolg geführt. Vf. versuchte daher Rohrzuckerhefen, die bei gewöhnlicher Temperatur den Zucker nur langsam vergären, hierfür zu verwenden. Gärverss. mit einer solchen Hefe, die mit verschiedenen anderen Hefen verglichen wurde, ergaben, daſs die Rohrzuckerhefe als eine Saccharomycesart von schwacher Attenuation anzusehen ist und sich durchaus zur Herst. süſser Apfelweine eignen dürfte. Der gewonnene Wein stand auch in geschmacklicher Beziehung den mit den anderen Hefen erzeugten nicht nach. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1377—78. [9/6.*].) Mach.

J. Lewkowitsch, *Über oxydierte Öle.* (Autorisierte Übersetzung aus dem Englischen.) Nach Em. Lecocq und H. Dandervoort (Bull. de l'assoc. belge des Chim. **1901**. 325; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 12) bewirkt die Oxy-

dation des *Colzaöles* eine Erhöhung seiner D. und seines Molekulargewichtes, eine Verminderung des Wärmevermögens, und in chemischer Hinsicht hauptsächlich die B. von Säure-, Alkohol- u. Ketongruppen, sowie die Kondensation gewisser Bestandteile. Veranlaßt durch diese Arbeit veröffentlicht Vf. die vorläufigen Ergebnisse seiner Unterss. über *geblasenes Ravisonöl*, *geblasenes ostindisches Rapsöl*, *geblasenes Cottonöl*, *festes Leinöl* (sogen. „*Sorim*“-Öl) und *geblasenes Maisöl*. Wie schon nach dem englischen Original (The Analyst **27**. 139; C. **1902**. I. 1425) berichtet, wurden die Konstanten (Säure-, Verseifungs-, Jod-, Hehner-, Acetylzahlen etc.) zunächst der geblasenen Öle selbst, dann die der Gesamtfettsäuren sowohl als ihrer einzelnen Komponenten, d. h. der Oxysäuren selbst und der von diesen befreiten Fettsäuren bestimmt. Zur Herstellung der Oxysäuren wurden 100 g Fett in gewöhnlicher Weise verseift, die Gesamtfettsäuren abgeschieden und die Oxysäure von den übrigen durch PAe. getrennt. Beim Acetylieren der ursprünglichen Öle beobachtete Vf. die schon von ARCHBUTT erwähnte B. von Emulsionen beim Auswaschen. Die Jodzahl der Oxysäuren wurde statt in CCl_4, worin sie fast unl. sind, in absolutem A. bestimmt. Die vom Vf. gefundenen Konstanten sind in 8 Tabellen zusammengestellt, auf die nur hingewiesen werden kann. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 151—55. Juli.)

ROTH.

Ragnar Berg, *Einwirkung des Bleichens auf Bienenwachs*. Vf. teilt das Ergebnis vergleichender Bleichverss. mit sieben Wachsproben mit:

Wachssorte und Bleichweise		Säurezahl	Esterzahl	Verhältniszahl	Verseifungszahl	Jodzahl	BUCHNER'sche Zahl	Refraktometeranzeige	Schmelzpunkt. Grade C.
Italienisches	ungebleicht . . .	23,38	77,56	3,32	100,94	9,40	7,06	46,1	65,0
	mit Permanganat.	23,80	76,86	3,23	100,66	7,48	6,72	44,3	65,0
	mit Chromsäure .	27,51	73,64	2,67	101,15	8,98	8,98	43,7	66,5
Ostindisches	ungebleicht . . .	8,82	105,07	11,91	113,89	8,63	4,70	44,8	62,5
	mit Permanganat.	10,85	103,46	9,53	114,31	6,38	4,70	44,9	62,0
Marokkanisches	ungebleicht . . .	19,45	80,22	4,12	99,67	8,66	4,82	44,4	64,0
	mit Permanganat.	19,53	80,15	4,10	99,68	5,56	3,81	44,5	63,5
	mit Chromsäure .	24,15	76,30	3,15	100,45	8,86	6,50	43,7	64,0
Heidewachs, deutsches	ungebleicht . . .	20,23	74,20	3,67	94,43	8,80	5,37	44,8	64,5
	naturgebleicht . .	20,30	76,51	3,77	96,81	5,81	4,48	44,8	64,0
	mit Permanganat.	20,86	76,30	3,66	97,16	5,29	4,48	44,8	63,5
	mit Chromsäure .	23,80	73,08	3,07	96,88	9,43	5,82	44,1	65,5
Kotwachs	ungebleicht . . .	20,72	77,91	3 76	98,63	7,38	5,15	44,9	64,0
	mit Permanganat.	20,30	77,98	3,84	98,28	4,20	4,93	44,3	64,0
	mit Chromsäure .	24,15	79,80	3,30	103,95	5,84	5,84	44,0	64,5
50% ostindisches und 50% marokkanisches	ungebleicht . . .	14,21	94,29	6,63	108,50	7,08	4,93	44,8	63,5
	mit Permanganat.	15,96	97,72	6,12	113,68	5,68	4,82	44,8	63,0
	mit Chromsäure .	20,37	93,80	4,60	114,17	7,45	6,38	43,9	63,5
50% ostindisches, 25% marokkanisches und 25% Heidewachs	ungebleicht . . .	14,98	95.06	6,32	110,04	8,45	5,46	44,6	63,0
	mit Permanganat.	15,12	96,25	6,37	111,37	5,75	4,70	44,6	63,0
	mit Chromsäure .	21,00	94.43	4,50	115,43	8,53	6,62	44,1	63,5

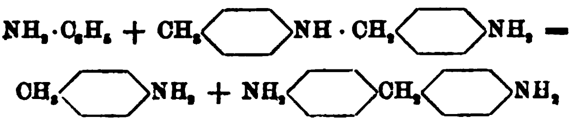
Alle Wachse sind zuvor aufs genaueste qualitativ auf ihre Reinheit geprüft worden, so daß auch die so abweichenden zusammengesetzten italienischen und ost-

indischen Wachse rein waren. (Chem.-Ztg. 26. 605—6. 2/7. Lab. der Wachswarenfabrik u. Wachsbleiche FRANZ EMIL BERTA. Fulda.) WOY.

A. Binz und **F. Rung**, *Zur Theorie des Färbeprozesses in der Indigoküpe. Fünfte Mitteilung über Indigofärberei.* (Vgl. S. 233) Die vorliegende Arbeit will diejenigen Umstände aufklären, welche der Einführung der Hydrosulfitküpe bei der Wollfärberei entgegenstehen. In der Hydrosulfitküpe verwendet man zur Reduktion des Indigos Natriumhydrosulfit, $Na_2S_2O_4$, und zur Auflösung des entstandenen Indigoweifs Natronlauge oder Kalk. Zunächst ändert sich hierbei das Natriumhydrosulfit in unkontrollierbarer Weise, indem nach BERNTHSEN (LIEBIG's Ann. 208. 161) durch Oxydation Natriumpyrosulfit, $Na_2S_2O_5$, entsteht, welches unter Alkaliaufnahme in Natriumsulfit übergeht. Hierdurch verschwinden Natronlauge und Natriumhydrosulfit allmählich aus der Flotte, und an ihre Stelle treten Natriumpyrosulfit, Natriumthiosulfat, Natriumsulfit und schliefslich Natriumsulfat. Man färbt also in der Hydrosulfitküpe bei Ggw. unbekannter Alkali- und Salzmengen, und es blieb festzustellen, ob darin die Ursache der Schwierigkeiten liegt, die sich dem Erzielen gleichmäfsiger und tiefer Nüancen entgegenstellen. Vff. beschreiben eingehend ihre zur Lsg. dieser Frage ausgeführten Verss., deren Ergebnis sie dahin zusammenfassen: Durch Steigerung des Alkaligehaltes einer Küpe nimmt die Intensität der Ausfärbung ab, was beim Küpen der Wolle mehr zu Tage tritt als bei der Baumwollküpe. Durch Zusatz von Kochsalz, Glaubersalz und Natriumthiosulfat findet keine Vertiefung der Nüance statt, wenn die Küpe nur so viel Natronlauge enthält, als zur Lösung des Indigweifs erforderlich ist. Dagegen werden bei sehr geringem Alkaliüberschufs die Ausfärbungen durch Zugeben von Salzen intensiver, und zwar bewirkt 1,8% Kochsalz in der Wollküpe eine Verdoppelung der von der Faser fixierten Menge. Hierbei wird das Salz selber nicht von der Faser adsorbiert. Auch bei weiterer Steigerung der Alkalikonz., bis zu etwa 0,3% wird die Küpe durch Salzzusatz mehr erschöpft als ohne diesen. Die Menge des fixierten Farbstoffes wächst aber nicht in der entsprechenden Weise, so dafs die Wirkung des Salzes auf die Intensität der Ausfärbung weit geringer ist als bei niedrigerem Alkaligehalt. Für die gewöhnliche Praxis der Hydrosulfitküpe ohne weitere Zusätze ergiebt sich, dafs das Natriumhydrosulfit und die aus ihm entstehenden Salze den Verlauf des Färbeprozesses in sprunghafter Weise beeinflussen müssen. Dieser Einflufs bleibt latent, wenn die Küpe kein freies Alkali enthält, er tritt hervor, sobald letzteres auch nur in geringem Mafse vorwaltet, er verschwindet wieder, sobald das Hydrosulfit zu Pyrosulfit wird, und dieses die Natronlauge abstumpft. Dazu kommt noch die Änderung der Farbennüance durch das Wechseln der Alkalität an und für sich. (Z. f. angew. Ch. 15. 616—29. Bonn. Chem. Inst. d. Univ. und SIEGFELD bei ROLFFS & Co.) WOY.

P. Friedländer, *Über Solidogen A.* Seit etwa zwei Jahren wird von den Farbwerken vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING unter dem Namen *Solidogen A* ein Prod. in den Handel gebracht, welches die Fähigkeit besitzt, die Säureunechtheit der mit Kongorot hergestellten Färbungen gänzlich zu beseitigen u. die Waschechtheit derselben bedeutend zu erhöhen. Die Anwendung des Solidogens ist eine sehr einfache; die Kongofärbung wird nur einige Zeit in der angesäuerten Lsg. des Solidogens erwärmt. Auch bei anderen Färbungen läfst sich mittels Solidogens die Waschechtheit erhöhen, allerdings bisweilen unter starker Änderung der Nüance. Der Vf. giebt jetzt über die Theorie der Solidogenwirkung Aufschlufs. Das Handelsprod. bildet eine konz. wss. Lsg. der salzsauren Salze der *Amidobenzylbasen*, die durch Einw. von Formaldehyd auf o- u. p-Toluidin entstehen und in den deutschen Patenten 87934. 104230. 105797. 108064 beschrieben sind. Eine charakteristische Rk., welche die Amidobenzylbasen zeigen, beruht auf der Leichtigkeit, mit welcher sie einen Aryl-

aminrest gegen andere Reste austauschen, so beispielsweise unter B. von Diphenylmethanbasen:

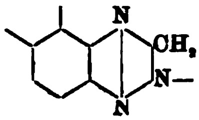


bei der Einw. auf Amine mit freier p- und o-Stellung. Ist sowohl die o- wie die p-Stellung besetzt, so kann zwar kein Diphenylmethanderivat entstehen, dagegen kann ein Austausch des Anilinrestes durch ein anderes Amin stattfinden. Derartige Vorgänge dürften bei der Einw. von Solidogen auf die Farbstoffe der Kongogruppe anzunehmen sein. In dem roten Farbstoff aus Kongorot und Solidogen hat man ein amidobenzyliertes Kongorot:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\cdot N : N\cdot C_{10}H_5(SO_3H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \\ \dot{C}_6H_4\cdot N : N\cdot C_{10}H_5(SO_3H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \end{array}$$

anzunehmen, dessen Säurebeständigkeit erklärlich ist, da die naphtalinständige Amidogruppe durch die Benzylierung schwach basisch geworden ist, u. zugesetzte Mineralsäuren zunächst von der farbchemisch indifferenten Amidogruppe des Benzylrestes gebunden werden.

Außer auf Farbstoffe mit NH_2-Gruppen (Kongorot, Fuchsin, Safranin) wirkt Solidogen auch auf hydroxylhaltige saure Farbstoffe (wie Eosine) ein; in diesem Falle ist eine Benzylierung der Hydroxylgruppe anzunehmen. — Formaldehyd allein ist ebenfalls zur Fixierung gewisser Baumwollazofarbstoffe empfohlen worden; bei NH_2-haltigen Farbstoffen kann dabei eine Verkettung zweier Moleküle ($X\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot X$) eintreten. Das Verf. ist nicht in allen derartigen Fällen anwendbar; so werden o-Amidoazofarbstoffe (z. B. Kongorot) durch Formaldehyd entfärbt; diese Entfärbung beruht offenbar auf B. des nebenstehenden Triazinkomplexes.



(Z. f. Farben- u. Textilchemie 1. 326—28. 15/6. Wien. Technologisches Gewerbemuseum.) Prager.

Edwy G. Clayton, *Einige Analysen gewöhnlicher Pigmentfarben.* Vf. teilt Analysen von rohem Zinkweiſs und von Venetianischem Rot mit, aus denen hervorgeht, daſs die Zus. solcher Anstrichfarben innerhalb weiter Grenzen schwankt. (Chem. News 85. 290. 13/6.) Alexander.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölfabrikation im Jahre 1901.* (Forts. v. S. 165.) Zur Besprechung gelangen die Fortschritte in der Beleuchtung, Heizung und Verwertung von Erdöl für motorische Zwecke. (Schluſs folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 9. 146—50. Juli.) Roth.

A. Junghahn, *Über das Wesen der modernen Schnellgerbverfahren.* Bei der Schnellgerbung geschieht die Vorbereitung der Haut, das Weichen, Äschern etc. genau wie bei dem alten Verfahren der „Loh- oder Rotgerbung". Dagegen wird die nach der Vorbehandlung „Blöſse" genannte Haut nicht mit Lohe versenkt, sondern unmittelbar mit Lösungen des Gerbstoffes, den Gerbbrühen, behandelt. Vf. bespricht alsdann ausführlich die verschiedenen, auch im Handel befindlichen Gerbstoffextrakte, ihre Herstellung, das Verf. der An- und Ausgerbung der Blöſsen und die verschiedenen vorgeschlagenen Schnellgerbmethoden, ihre Apparate, Hilfsmittel etc. Das Verf. von Wartenberger (DRP. 107109 u. 117280) — alleinige Anwendung von Pikrinsäurelösung — liefert nach Verss. des Vf.'s kaum günstige Ergebnisse, doch

dürfte nach Vf. vielleicht eine Kombination von Pikrinsäure mit anderen Gerbmitteln von Wert sein. Nach einer eingehenderen Besprechung der Mineralgerbung, insbesondere der Chromgerbung, weist Vf. am Schlufs seines Überblickes über die modernen Schnellgerbverfahren darauf hin, dafs zwar in den letzten Jahrzehnten bedeutende Fortschritte auf dem Gebiete der Gerbereitechnik gemacht worden sind, dafs aber im allgemeinen noch die rohe Empirie das Übergewicht hat. (Chem. Ind. 25. 284—87. 307—9. 15/6. 1/7. [Mai] Charlottenburg. Technisch-chemisches Lab. d. Techn. Hochschule.) Roth.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12i. Nr. 132623 vom 13/6. 1900. [11/7. 1902].

Henry Howard, Brookline (V. St. A.), *Verfahren zur Darstellung von Kohlensäure neben Natriumbisulfit aus Natriumcarbonat.* Zur Darst. reiner, mit fremden Gasen nicht verd. Kohlensäure aus Natriumcarbonat und verd., schwefliger Säure (Schwefelöfen-, bezw. Kiesöfengasen) wird das event. gelöste Natriumcarbonat mit einer Natriumbisulfitlsg. zersetzt, die durch Sättigen der bei dieser Zers. neben der reinen, unverd. Kohlensäure entstehenden, neutralen Sulfitlsg. mit Schwefligsäuregas aus Schwefelöfen, Kiesöfen etc. erhalten wird, wobei ein Teil der Bisulfitlsg. je nach Erfordernis zur Verwendung zu irgend welchen Zwecken abgesondert werden kann.

Kl. 12i. Nr. 133247 vom 23/12. 1900. [12/7. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung technisch eisenfreier, rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure aus Schwefelsäureanhydrid unter Verwendung eiserner Absorptionsapparate.* Technisch eisenfreie (nur 0,003—0,001$^{0}/_{0}$ und weniger Eisen enthaltende) rauchende, bezw. gewöhnliche *Schwefelsäure* wird durch Absorption von Schwefelsäureanhydrid mittels Schwefelsäure in der Weise erhalten, dafs man die Absorption des event. von mechanisch mitgeführten Eisenverbb. befreiten Schwefelsäureanhydrids mittels rauchender Schwefelsäure von mehr als 27$^{0}/_{0}$ Gehalt an freiem Schwefelsäureanhydrid (etwa dem Hydrat $2H_2SO_4 + SO_3$ entsprechend) in sonst üblicher Weise durch Tauchung, Berieselung etc. ausführt und event. das so erhaltene eisenfreie Oleum unter Ausschlufs von Eisen bis auf den gewünschten Konzentrationsgrad der gewöhnlichen Schwefelsäure verdünnt. Rauchende Schwefelsäuren vorgenannter Konzentration haben nämlich die Eigenschaft, Eisen, insbesondere Schmiedeeisen, auch in der Wärme und bei heftiger Bewegung fast nicht anzugreifen, und zwar nimmt die Angreifbarkeit des Eisens mit steigender Konzentration ab, so dafs man im allgemeinen um so sicherer arbeitet, je konzentrierter man das absorbierende Oleum hält. Die wissenschaftliche Erklärung für diese bemerkenswerte Eigenschaft des starken Oleums, Eisen nicht anzugreifen, ist dadurch gegeben, dafs es für die Elektrizität ein viel schlechterer Leiter ist, als Schwefelsäure jeder schwächeren Konzentration, und zwar steigt der elektrische Widerstand rauchender SS. aufserordentlich mit zunehmender Konzentration, was auf einen ebenso zunehmenden Mangel an Ionen hinweist.

Kl. 12i. Nr. 133312 vom 15/3. 1901. [12/7. 1902].

Wilhelm Trippe, Essen a. Ruhr, *Verfahren zur Unschädlichmachung und Verwertung der Ablaugen der Sulfitzellstofffabrikation unter Gewinnung von Schwefel, bezw. dessen Verbindungen durch Eindampfen.* Den Schwefel, bezw. dessen Verbb.

durch bloſses Eindampfen der Sulfitzellstoffablaugen bis zur Trockene zu gewinnen, hat den Nachteil, daſs bei der Eindampfung der Laugen bis zur Trockene infolge der hohen Temperatur, welche zur Zers. der Schwefelverbb. nötig ist, der Rückstand sich auch zersetzt und leicht verkohlt, daſs ferner die Verdampfapparate sich rasch verschleiſsen, und der Kohlenverbrauch ungewöhnlich groſs ist. Nach vorliegender Erfindung läſst sich nun diese Zers. der Schwefelverbb. bei so niedriger Temperatur ausführen, daſs die Gefahr der Zers., bezw. Verkohlung des Rückstandes ausgeschlossen ist, wenn man den Laugen organische Stoffe, z. B. Kohlehydrate und ähnliche Verbb., sowie Albuminoide, Albuminate, Terpene, Harze, Teerprodd., organische SS. und deren Ester zusetzt. Die Vorteile des Zusatzes dieser Substanzen kommen aber nicht allein der Gewinnung des Schwefels zu Gute, sondern auch dem Rückstand, weil dieser von den Schwefelverbb. auf einfache Weise befreit und ohne Verunreinigungen erhalten wird, da die Gefahr der Verkohlung bei der Herabsetzung der Zersetzungstemperatur vermieden ist. Der Zusatz der genannten organischen Substanzen richtet sich nach der Natur oder Form dieser Verbb. Nimmt man z. B. Harze, so hat sich als zweckmäſsig erwiesen, so viel zuzusetzen, daſs im Rückstande etwa 20% Harz enthalten bleiben. Besonders wirksam sind die genannten organischen Substanzen, wenn sie in Form von Lsgg. zugesetzt werden, wobei als Lösungsmittel sehr vorteilhaft zu benutzen sind: Bzn, Petroleum oder andere KW-stoffe oder deren Abkömmlinge. Der Zusatz zu den Laugen würde alsdann in Form von Harzbenzin, Harzpetroleum oder dergl. Lsgg. erfolgen.

Kl. 12a. Nr. 133379 vom 19/6. 1901. [11/7. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 124512 vom 22/3. 1900.; vergl. C. **1901.** II. 1101.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd.* Um bei dem Verf. des Hauptpatentes die Abscheidung von Blei zu verhindern, soll die Kathode gemäſs den Angaben jener Patentschrift mit Pergamentpapier oder dichtem Zeug umgeben werden. Trotzdem findet aber eine Bleiabsonderung statt; um diese dennoch zu verhindern, soll nun die Anode von der Kathode durch ein Diaphragma getrennt und die Bleiglätte in den Anodenraum eingefüllt werden, während der Kathodenraum nur Chlornatrium enthält.

Allerdings bedingt das Diaphragma, daſs die Anodenfl. sauer wird und sauer bleibt, wenn nicht dafür gesorgt wird, daſs von Zeit zu Zeit durch zuzufügendes Alkali die S. neutralisiert wird. Diesem Übelstand ist aber leicht abzuhelfen, indem man von Zeit zu Zeit das an der Kathode entstehende Alkali der Anodenfl. zusetzt. Durch die Verhinderung des Ansetzens von Blei tritt an der Kathode eine wesentliche Stromersparnis ein, welche noch dadurch gröſser wird, daſs es nicht nötig wird, das an der Kathode angesetzte Blei wieder in Bleioxyd überzuführen.

Kl. 22d. Nr. 133043 vom 13/8. 1901. [11/7. 1902].

Basler Chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung von grünen Schwefelfarbstoffen.* Wenn man *p-Nitrochlorbenzol* u. *p-Nitrophenol* oder *p-Dichlornitrobenzol* u. p-Nitrophenol mit Natronlauge und A. am Rückfluſskühler erhitzt, so entstehen unter Ammoniakabspaltung neben unverändertem p-Nitrophenol Gemenge von Prodd., die in S. und Lauge unl. sind, nicht schm. und sich bei 240—250° zers. Aus Beilstein, III. Aufl., Bd. II, S. 83, ist nun bekannt, daſs durch Behandeln von p-Nitrochlorbenzol mit alkoh. Lauge neben p-Nitrophenol, *Dichlorazoxybenzol* und *Dichlorazobenzol* entstehen. Diese Körper allein oder zusammen mit p-Nitrophenol, oder p-Nitrophenol allein der Schwefelalkalischmelze unterworfen, ergeben Farbstoffe, die dunkelgrüne oder dunkelgraue Nüancen ohne besonderen technischen Wert erzeugen. Nach vorliegender Erfindung nun werden jedoch Farbstoffe von lebhaft grüner Nüance und groſser Wasch-, Licht- und Alkaliechtheit er-

halten, wenn man die auf oben angegebene Weise erhaltenen Reaktionsprodd. bei Ggw. freier Ätzalkalien der Schwefelalkalischmelze unterwirft.

Kl. 30b. Nr. 132791 vom 5/7. 1901. [30/6. 1902].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Jodfette.* Jodfette, welche zugleich Schwefel in molekularer Bindung enthalten, sind bisher nicht bekannt; dieselben werden nun erhalten, wenn man auf *Fette* oder *fette Öle Jod* in Ggw. von *Schwefelwasserstoff* einwirken läfst. Die neuen Prodd. werden vom tierischen Organismus vollkommen resorbiert, so dafs sie therapeutisch sehr wertvolle Stoffe darstellen.

Kl. 39b. Nr. 132780 vom 7/4. 1901. [23/6. 1902].

Paul Tonn, Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer Isoliermasse.* Zur Darst. einer besonders für elektrotechnische Zwecke bestimmten Isoliermasse werden Sägespäne mit Blut getränkt und so lange darin liegen gelassen, bis sie in Fäulnis übergehen und schwarz werden; sodann werden sie mit Cementpulver vermengt, bis das Ganze eine trockene M. bildet, die in Plattenform gebracht und in dieser Form aufbewahrt wird. Zur Herst. der eigentlichen Isoliermasse werden die Platten zerbrochen, fein vermahlen und unter Zusatz von trockengerührtem Gummibrei (aus Gummiabfall durch Leinölkochung hergestellt und trockengerührt) in Heifsformen zu Platten oder Façonstücken geprefst.

Kl. 40b. Nr. 132794 vom 9/5. 1901. [30/6. 1902].

Wladyslaw Pruszkowski, Schodnica (Galizien), *Verfahren zur Herstellung von Legierungen der Metalle der Eisengruppe mit Aluminium.* Um eine grofse, selbst bei Rotgluttemperaturen sich nicht vermindernde Härte und Widerstandsfähigkeit in diesen Legierungen zu erzielen, wird auf je 1 Atomgewicht Aluminium das doppelte Atomgewicht der Metalle der Eisengruppe genommen.

Kl. 45l. Nr. 132787 vom 31/8. 1901. [17/7. 1902].

John Duncan Campbell u. William Herbert Yates, Manchester, *Verfahren zum Verdampfen von Schwefel oder anderen leicht entzündlichen Stoffen.* Der Schwefel oder dgl. wird in einem Gefäfs, dessen Auslafs durch ein Kugelventil verschlossen ist, zum Verdampfen gebracht. Die Kugel läfst nur die Schwefeldämpfe bei geeignetem Druck entweichen, während sie den Eintritt von Luft in das Verdampfgefäfs verhindert. Der an den Dampfauslafs angeschlossene Auslafskanal kann mit einer Kühlvorrichtung versehen sein, um ein Überhitzen der entweichenden Dämpfe zu verhindern.

Kl. 80b. Nr. 132681 vom 27/10. 1900. [11/7. 1902].

Hubert Loescher, Marcinelle (Belg.), *Verfahren zur Herstellung einer Schmelze aus Hochofenschlacke, Kalk und Alkali.* Hochofenschlacke wird mit einer aus rohem oder gebranntem Kalkstein und kohlensaurem Alkali oder Ätzalkali hergestellten Fritte zu einem innigen Gemisch verschmolzen. Die Schmelze stellt entweder, in bekannter Weise in W. gekörnt, gemahlen und mit Kalk versetzt, *Schlackencement* oder, ohne Körnung gemahlen, *Portlandcement* dar. Die Schmelze kann auch in Formen abgelassen und in Form von Schlackenziegeln verwendet werden.

Schlufs der Redaktion: den 14. Juli 1902.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 21. Juli 1902.

12f. S. 15460. **Hebertrichter.** Société Anonyme Le Carbone, Levallois-Perret bei Paris. 21/9. 1901.

12k. K. 21079. **Ammoniak.** Verfahren zur Gewinnung von — aus Seeschlick. Dr. Knublauch, Cöln-Ehrenfeld. 1.4. 1901.

12o. F. 15572. **Hydrocellulose.** Verfahren zur Herstellung einer schwefelhaltigen —. Fabrik chemischer Präparate von Dr. Richard Sthamer, Hamburg. 8/11. 1901.

12p. F. 15109. **Chinarindenalkaloide.** Verfahren zur Darstellung der Salicylsäureester der —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 4.6. 1901.

12p. F. 15596. **Indoxyl.** Verfahren zur Darstellung von — aus Methylanthranilsäure. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 18.11. 1901.

12q. B. 29747. **p-Chlor-o-amidosalicylsäure.** Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 30/7. 1901.

12q. C. 10748. **Brenzcatechinmonosulfosäure.** Verfahren zur Darstellung der —. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim a. M. 24/4 1902.

Klasse:

40a. B. 30180. **Erze.** Verfahren zum Auslaugen von —. Etienne Boyer, Paris. 12/10. 1901.

24. Juli 1902.

12o. F. 15278. **Cellulose.** Verfahren zur Darstellung einer einheitlichen Triacetylverbindung der —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 1/8. 1901.

12p. F. 15449. **Sulfosäuren der Indolreihe.** Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 24/9. 1901.

40a. T. 7722. **Anodenträger** für die Verarbeitung von pulverförmigem metallischen Kupfer. Luis de Torrès y Quevedo, Satander, Span. 6/4. 1901.

40a. T. 8080. **Kupfer.** Verfahren zur Verarbeitung von — durch Elektrolyse. Luis de Torrès y Quevedo, Santander, Span. 6/4. 1901.

85c. F. 15029. **Abwässer.** Verfahren zur Reinigung von —. Dr. Eduard Möller, Sarstedt u. Rudolf Fölsche, Halle a. S. 7/5. 1901.

Alleinige Inseraten-Annahme bei **Rudolf Mosse** Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Soeben erschien in Sonderausgabe aus den »Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft«:

August Wilhelm von Hofmann.

Ein Lebensbild,

im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft verfasst von

Jacob Volhard und Emil Fischer.

284 Seiten in -8 mit 2 Bildnissen in Photogravüre und mit Abbildungen im Text.

Preis 9 Mark.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikalische Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
Physiologische Chemie. Agricultur - Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.
Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gähr.-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Soeben erschien:

General-Register über die fünf Jahrgänge 1897 bis 1901

des

„Chemischen Centralblatts“

(10 Bände: 1897 I bis 1901 II)

(Autoren- und Sach-Register; Register der Patentnummern),

bearbeitet von

Dr. Rudolf Arendt.

1 Band in Lex. 8°. 1297 Seiten (zweispaltig). Preis **45 Mark.**

Berlin NW., Carlstr. 11. **R. Friedländer & Sohn.**

Chemiker (Dr. phil.),

26 Jahre, an der Universität München promoviert, sucht Stellung in der Technik. Suchender besitzt auch kaufmännische Kenntnisse und Qualifikation zum Betriebsleiter. Gefl. Offerten sub **N. D. 1253** an **Rudolf Mosse, München.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

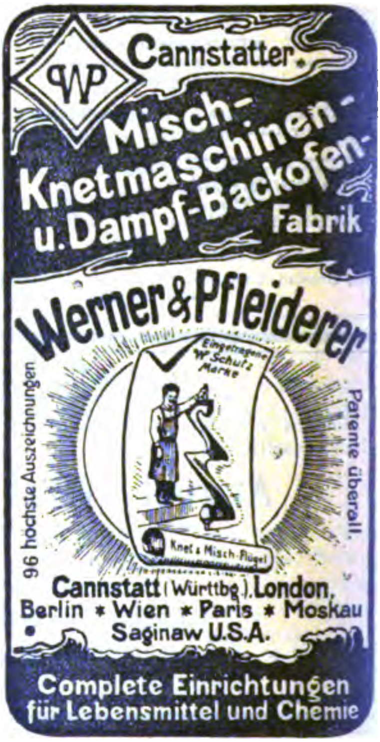
Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ.



R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Patent-Bureau Richard Lüders

Patentanwälte Dr. B. Alexander-Katz und A. Ohnimus.

GÖRLITZ. BERLIN NW. 7, MITTELSTR. 24.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Theil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 6. S. 413—492.

1902. Bd. II.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. Henle in Hattenheim. — Dr. Hönigsberger in Berlin. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. J. Milbauer, Neuer Absaugetrichter 413. — Jos. Herde, Beitrag zur Theorie des Bunsenbrenners etc. 413. — Heinrich Goeckel, Kühler mit luftdicht verbundener Vorlage 414.

Allgemeine und physikalische Chemie. Georges Moreau, Ionengeschwindigkeit in salzhaltigen Flammen 414. — Berthelot, Neue Versuche über galvanische Ketten, die auf der Wechselwirkung zweier Flüssigkeiten beruhen 415. — H. Nagaoka u. K. Honda, Magnetostriktion von Stahl, Nickel, Kobalt etc. 415. — F. Foerster und A. Friessner, Zur Kenntnis der Elektrolyse wässeriger Lösungen an platinierten Anoden etc. 415. — Max Planck, Zur Thermodynamik etc. binärer Elektrolyte 416. — Br. Sabat, Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten 416. — Rudolf Mewes, Leitungswiderstand, bezw. -vermögen von Metallen, Legierungen etc. 416. — Chr. Winther, Die Rotationsdispersion der spontan aktiven Körper 416. — E. Rutherford und H. T. Brooks, Vergleich der Strahlungen von radioaktiven Substanzen 417. — C. Runge und F. Paschen, Zerlegung einander entsprechender Serienlinien etc. 418. — Albert Colson, Verdünnungswärme von Natriumsulfat 419. — J. P. Kuenen und W. G. Robson, Mischungen mit maximalem oder minimalem Dampfdruck 419. — E. Rutherford und Frederick Soddy, Die Radioaktivität von Thoriumverbb. 419. — Frederick Soddy, Die Radioaktivität des Uraniums 420. — E. C. C. Baly u. F. G. Donnan, Die Veränderung der Oberflächenenergie und Dichte von flüssigem Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Kohlenoxyd mit der Temperatur 420.

Anorganische Chemie. H. Moissan, Über die Darstellung etc. des Sulfammoniums 420. — A. Gutbier, Verbb. des Tellurs mit Wismut etc. 420; Über einige Salze der Tellursäure 421. — Frederick William Skirrow, Löslichkeit von Kohlenoxyd etc. 422. — Ad. Jouve, Magnetismus der Siliciumeisenverbb. 422. — H. Moissan, Eigenschaften des geschmolzenen Kalkes 423. — G. Wyrouboff, Unterss. über die Konstitution der Chromverbb. 423. — Ernest A. Lewis, Die Legierungen von Kupfer und Mangan 424. — Max Gröger, Über das gelbe Kupferoxydul 424. — Edgar F. Smith und Franz F. Exner, Vanadicophosphorwolframsaures Ammonium 425. — P. Melikoff und P. Kasanetzky, Fluorvanadinverbb. 426.

Organische Chemie. A. Werner, Über Haupt- und Nebenvalenzen etc. 426; Konsti-

tution der Oxoniumsalze 427. — J. Minguin, Krystallographische Konstanten der Bromderivate des Benzyliden- und Benzylcamphers 430; Krystallographische Bestimmungen des Methylcamphocarbonsäuremethyl- und -äthylesters etc. 430; Zur Kenntnis der Borneole etc. 431. — Julius Schmidt, Polymerie und Desmotropie etc. 431; Polymerie etc. 433. — Berthold Wuth, Verhalten von Halogensilber etc. 433. — Martin Freund und Edmund Speyer, Anwendung von Natriumamid etc. 434. — J. Houben u. L. Kesselkaul, Synthesen von Carbonsäuren 434. — B. Moritz und C. Schneider, Einwirkung organischer Säuren etc. 435. — F. B. Dains, Darstellung und Reaktionen von Formamidinderivaten 436. — Amé Pictet u. P. Genequand, Verbindung der Essigsäure mit Salpetersäure 439. — O. Doebner, Berichtigung 439. — Johannes Thiele u. Paul Jehl, Reduktion der Vinylakrylsäure 440. — E. Erlenmeyer jun. und J. Kunlin, Überführung der Glyoxylsäure in Glykokoll etc. 440. — L. Tschugaeff, Über Imidoxanthide etc. 440; Über die Xanthogenamide der Terpenreihe 441. — N. Zelinsky, Über optisch aktive Kohlenwasserstoffe der Cyklopenten- und Cyklohexenreihe 443. — C. N. Riiber, Die Synthese der α-Truxillsäure 444. — William A. Davis, 2,4-Dibrom-5-nitro- und 2,4-Dibrom-3,5-dinitrotoluol etc. 445. — C. Loring Jackson u. D. F. Calhane, Über 2,6-Dibrom-p-phenylendiimin 445. — Joachim Biehringer und Albert Busch, Berichtigung 445. — Friedrich J. Alway, Über Azoxybenzylidenbasen 445. — E. Wedekind u. Oscar Schmidt, Einwirkung der Diazosalze etc. 446. — Ch. Rabaut, Über einige Thiokresolderivate 447. — August Klages, Über Doppelverbb. aromatischer Ketone mit Orthophosphorsäure 447. — M. Karnowski u. J. Tambor, Zur Kenntnis des Katechins 448. — St. v. Kostanecki und R. G. Krembs, Zur Kenntnis des Katechins 448. — G. Schultz u. J. Flachsländer, Über Methylanthranilsäure 448. — L. Bouveault und A. Wahl, Kondensation des Nitromethans etc. 449. — Arthur William Crossley u. Henry Rondel Le Sueur, Substituierte Dihydrobenzole 449. — Martin Onslow Forster, Studien in der Camphenreihe 450. — J. T. Hewitt und Alfred William George Woodforde, Bromnitroderivate des Fluoresceïns 450. — W. Scharwin, Über einige Ketone etc. 451. — Clarence Smith, Studien in der Tetrahydronaphtalinreihe 452. — Amé Pictet und A. Steinmann, Über Carbonsäuren des N-Phenylpyrrols 452. — Emil Fischer und Richard Blochmann, Einige neue Indazolderivate 452. — E. Erlenmeyer jun., Über Azlaktone etc. 453. — R. Fosse, Oxydierende Eigenschaften eines Pyranols 454. — E. Knoevenagel u. W. Cremer, Synthesen in der Pyridinreihe 454. — S. Gabriel und J. Colman, Über 4-Oxyisocarbostyril 455. — Amé Pictet und E. Patry, Einwirkung von Alkalien etc. 457. — T. E. Thorpe u. George Stubbs, Taxin 458. — Richard Möhlau, K. Klimmer u. Edm. Kahl, Über Farbstoffe der Capriblaugruppe 458.

Physiologische Chemie. P. Mazé, Unterss. über die Art der Ausnutzung des ternären Kohlenstoffs durch Pflanzen etc. 459. — G. Hüfner, Über das Gesetz der Verteilung des Blutfarbstoffes etc. 459. — Albrecht Bethe, Über einige Edukte des Pferdegehirns 460. — Étard, Über die basischen Produkte der weitgehenden Hydrolyse der Muskel 461. — C. Phisalix und Gab. Bertrand, Über die wirksamen Stoffe des Giftes der gemeinen Kröte 461. — Gabriel Bertrand, Über die Natur des Bufonins 462. — B. Slowzow, Schicksal der Pentosane etc. 462. — Erich Harnack, Die relative Immunität neugeborener Salamandra maculata gegen Arsen etc. 462. — Ferchland und Vahlen, Über Verschiedenheit von Leuchtgas etc. 463. — Ernst Vahlen, Verhalten des Kohlenoxydnickels etc. 463. — C. Jacobj und J. Hagenberg, Wirkung der Tetramethyl- und Äthylammoniumjodide 463. — Václav Plavec, Die Phosphorvergiftung etc. 463.

Gärungschemie und Bakteriologie. P. Hildebrandt, Erhöhung des Schmelzpunktes der Gelatine etc. 463 — M. Emm. Pozzi-Escot, Unterss. über die Bildung von Schwefelwasserstoff etc. 464. — Th. Bokorny, Abhängigkeit der Assimilationsthätigkeit der Hefe etc. 464. — M. W. Beijerinck u. A. van Delden, Assimilation des freien Stickstoffs durch Bakterien 464. — W. Omelianski, Kleinere Mitteilungen über Nitrifikationsmikroben 465. — Henri Alliot, Neuer Beweis der cellularen Widerstandsfähigkeit der Saccharomyces 465.

Medizinische Chemie. J. Amann, Drei neue Fälle von Indikanhidrosis 465. — Paul Mayer, Über Indoxyl-, Phenol- und Glucuronsäureausscheidung beim Phloridzindiabetes 466. — Walter Braeutigam, Über die Harnsäure lösende Eigenschaft des Pyridins etc. 466. — Richard Bernert u. Karl v. Steyskal, Beitrag zur Frage nach dem minimalen Stickstoffumsatz bei perniciöser Anämie 466. — L. Brieger und G. Diesselhorst, Unterss. über Pfeilgifte aus Deutsch-Ostafrika 467.

Pharmazeutische Chemie. J. Bougault, Arsenik im Glycerin 467. — C. R. Böhm, Cerium oxalicum medicinale 467. — Conrad Stich, Zur Phosphorölfrage 467. — A. Petit, Bereitung von Pepsin 468. — E. Thibault, Über die Pepsinpräparate 468. — H. Ecalle, Über den Akonitingehalt etc. 468. — P. Welmans, Über Siccole 468. — Über Siccole 469. — Walther Straub, Pharmakologische Studien über die Substanzen der Filixsäuregruppe 469. — W. G. Boorsma, Pharmakologische Mitteilungen 469. — Neue Arzneimittel etc. 471.

Analytische Chemie. Otto Schmatolla, Die Einstellung der spezifischen Gewichte ohne Gehaltstabellen 472. — J. Jachzel, Methode zur Schmelzpunktbestimmung in Fetten etc.

472. — George Edward Thomas u. Clarence A. Hall, Neue Apparate für die Wasseranalyse 472. — W. Jesse Lovett, Ein leicht hergestellter und zuverlässiger Dephlegmator für Kjeldahldestillationen 474. — B. Diethelm, Modifikation des Rey'schen Bürettenschwimmers 474. — Edwin Dowzard, Apparat zur Bestimmung geringer Mengen von Arsen 474. — B. Neumann, Elektroden für Elektroanalyse 474. — W. G. Schaposchnikoff, Trockene Absorptionsröhren etc. 475. — L. Grünhut, Physikalisch-chemische Unterss. an Mineralquellen 475. — H. Causse, Bestimmung des organischen Stickstoffs im Wasser 475. — C. Glücksmann, Über das Jodeosin etc. 476. — Surre, Mikrochemische Analyse einiger Alkaloide 476. — Frank B. Carpenter, Analyse von rohem Schwefel 476. — Domenico Ganassini, Neue Reaktion zum Nachweis von Schwefelwasserstoff 476. — H. D. Dakin, Anwendung von Persulfaten in der Analyse 477. — A. Dupré, Die Bestimmung des Perchlorats im Salpeter 477. — H. D. Law, Einige Experimente mit der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode 477. — W. Vaubel, Zur Analyse des Natriumnitrits 477. — Alice Mac Michael Jefferson, Aromatische Basen als Fällungsmittel etc. 478. — J. L. Danziger, Eine neue qualitative Kobaltprobe 478. — C. Roscoe Spare und Edgar F. Smith, Die elektrolytische Trennung von Quecksilber und Kupfer 479. — S. W. Parr, Volumetrische Bestimmung von Kupfer 479. — James Brakes, Die volumetrische Bestimmung von Molybdän etc. 479. — Ed. Hirschsohn, Neue Reaktion des Cholesterins 479. — F. H. Alcock, Die Essigsäureprobe für Terpentinöl 480. — J. Boes, Über die Prüfung von Hühnereiweifs 480. — E. A. Kehrer, Nachweis des Stickstoffs von Pyrrolverbb. etc. 480. — Henri Taffe, Nachweis der Salicylsäure etc. 480. — J. Hertkorn, Zum Nachweise von mineralischen und organischen Verunreinigungen in Hartharzen 480; Zum Nachweis von Holzstoff in Zellstoff 481. — J. Formánek, Unters. und Nachweis organischer Farbstoffe etc. 481. — Ernst Kraft, Pentosen im Harn 482. — A. Chaumeil, Bestimmung des Glycerins etc. 483. — Albert Hesse u. Otto Zeitschel, Quantitative Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters etc. 483. — A. Vozárik, Verfahren zur Bestimmung von Guanidin 484. — L. M. Tolman, Die Polarisation von Früchten etc. 484. — K. Schumann, Bemerkungen zu P. Soltsien's Methode der Zuckerbestimmung 484. — F. Bordas u. Sig. de Raczkowski, Bestimmung des Lecithins etc. 484. — L. Vandam, Schnellmethode zur Bestimmung der löslichen Säuren in Butter 485. — Henri Taffe, Über die Reihenfolge, in welcher die gebräuchlichsten Arbeiten der Harnanalyse vom Standpunkt des Diagnostikers aus ausgeführt werden sollten 485. — Ch. Sallerin, Bestimmung des Harnstoffs im Harn 486. — Julius Rudisch und Leopold Boroschek, Neue Methode für die annähernde Bestimmung der Harnsäure im Harn 486. — Dioscoride Vitali, Beobachtungen über den chemisch-forensischen Nachweis von Blutflecken etc. 487. — Fr. Schreiber, Zur Unters. der Grubenwetter 487.

Technische Chemie. O. Silberrad, Wirkung des Alkoholzolls etc 487. — Georges Claude, Verflüssigung der Luft etc. 488. — D'Arsonval, Bemerkungen zu der Veröffentlichung von M. G. Claude über die Verflüssigung der Luft 488. — L. Cailletet, Bemerkung zur Veröffentlichung von Claude über die Verflüssigung der Luft 488. — Wilh. Elbers, Die Fixation des Indigos durch Dämpfen 488. — Joseph Langer, Über Blauholzschwarz auf Naphtolgrund 489. — Ch. Coffignier, Löslichkeit des Berlinerblaus etc. 489.

Namenregister.

Alcock, F. H. 480.
Alliot, H. 465.
Alway, F. J. 445.
Amann, J. 465.
D'Arsonval 488.
Baly, E. C. C. 420.
Beijerinck, M. W. 464.
Bernert, R. 466.
Berthelot 415.
Bertrand, G. 461. 462.
Bethe, A. 460.
Biehringer, J. 445.
Blochmann, R. 452.
Böhm, C. R. 467.
Boes, J. 480.
Bokorny, T. 464.
Boorsma, W. G. 469.
Bordas, F. 484.
Boroschek, L. 486.
Bougault, J. 467.
Bouveault, L. 449.
Braeutigam, W. 466.
Brakes, J. 479.
Brieger, L. 467.
Brooks, H. T. 417.
Busch, A. 445.
Cailletet, L. 488.
Calhane, D. F. 445.
Carpenter, F. B. 476.
Causse, H. 475.
Chaumeil, A. 483.
Claude, G, 488.
Coffignier, C. 489.
Colman, J. 455.
Colson, A. 419.
Cremer, W. 454.
Crossley, A. W. 449.
Dains, F. B. 436.
Dakin, H. D. 477.
Danziger, J. L. 478.
Davis, W. A. 445.
Delden, A. van 464.
Diesselhorst, G. 467.
Diethelm, B. 474.
Doebner, O. 439.
Donnan, F. G. 420.
Dowzard, E. 474.
Dupré, A. 477.
Ecalle, H. 468.
Elbers, W. 488.
Erlenmeyer jun., E. 440. 453.
Étard 461.
Exner, F. F. 425.
Ferchland 463.
Fischer, E. 452.
Flachsländer, J. 448.
Foerster, F. 415.
Formánek, J. 481.
Forster, M. O. 450.
Fosse, R. 454.
Freund, M. 434.
Friessner, A. 415.
Gabriel, S. 455.
Ganassini, D. 476.
Genequand, P. 439.
Glücksmann, C. 476.
Goeckel, H. 414.
Gröger, M. 424.
Grünhut, L. 475.
Gutbier, A. 420. 421.
Hagenberg, J. 463.
Hall, C. A. 472.
Harnack, E. 462.
Herde, J. 413.
Hertkorn, J. 480. 481.
Hesse, A. 483.
Hewitt, J. T. 450.
Hildebrandt, P. 463.
Hirschsohn, E. 479.
Honda, K. 415.
Houben, J. 434.
Hüfner, G. 459.
Jachzel, J. 472.
Jackson, C. L. 445.
Jacobj, C. 463.
Jefferson, A. M. M. 478.
Jehl, P. 440.
Jouve, A. 422.
Kahl, E. 458.
Karnowski, M. 448.

Kasanetsky, P. 426.
Kehrer, E. A. 480.
Kesselkaul, L. 434.
Klages, A. 447.
Klimmer, K. 458.
Knoevenagel, E. 454.
Kostanecki, S. v. 448.
Kraft, E. 482.
Krembs, R. G. 448.
Kuenen, J. P. 419.
Kunlin, J. 440.
Langer, J. 489.
Law, H. D. 477.
Le Sueur, H. R. 449.
Lewis, E. A. 424.
Lovett, W. J. 474.
Mayer, P. 466.
Mazé, P. 459.
Melikoff, P. 426.
Mewes, R. 416.
Milbauer, J. 413.
Minguin, J. 430. 431.
Möhlau, R. 458.
Moissan, H. 420. 423.
Moreau, G. 414.
Moritz, B. 435.
Nagaoka, H. 415.
Neumann, B. 474.
Omelianski, W. 465.
Parr, S. W. 479.
Paschen, F. 418.
Patry, E. 457.
Perkin sen., W. H. 449. 450.
Petit, A. 468.
Phisalix, C. 461.
Pictet, A. 439. 452. 457.
Planck, M. 416.
Plavec, V. 463.
Pozzi-Escot, M. E. 464.
Rabaut, C. 447.
Raczkowski, S. de 484.
Riiber, C. N. 444.
Robson, W. G. 419.
Rudisch, J. 486.
Runge, C. 418.
Rutherford, E. 417. 419.
Sabat, B. 416.
Sallerin, C. 486.
Schaposchnikoff, W. G. 475.
Scharwin, W. 451.
Schmatolla, O. 472.
Schmidt, J. 431. 433.
Schmidt, O. 446.
Schneider, C. 435.
Schreiber, F. 487.
Schultz, G. 448.
Schumann, K. 484.
Silberrad, O. 487.
Skirrow, F. W. 422.
Slowzow, B. 462.
Smith, C. 452.
Smith, E. F. 425. 479.
Soddy, F. 419. 420.
Spare, C. R. 449.
Speyer, E. 434.
Steinmann, A. 452.
Steyskal, K. v. 466.
Stich, C. 467.
Straub, W. 469.
Stubbs, G. 458.
Surre 476.
Taffe, H. 480. 485.
Tambor, J. 448.
Thibault, E. 468.
Thiele, J. 440.
Thomas, G. E. 472.
Thorpe, T. E. 458.
Tolman, L. M. 484.
Tschugaeff, L. 440. 441.
Vahlen, E. 463.
Vandam, L. 485.
Vaubel, W. 477.
Vitali, D. 487.
Vozárik, A. 484.
Wahl, A. 449.
Wedekind, E. 446.
Welmans, P. 468.
Werner, A. 426. 427.
Winther, C. 416.
Woodforde, A. W. G. 450.
Wuth, B. 433.
Wyrouboff, G. 423.
Zeitschel, O. 483.
Zelinsky, N. 443.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 28. Juli 1902.

12g. K. 21997. **Löschpapierblätter,** Mit Chemikalien getränkte — oder -streifen zur Ausführung chemischer Reaktionen. Hugo Lamp, Altona und Emil Krohn, Hamburg-Eimsbüttel. 27/9. 01.

12o. K. 22180. **Doppelverbindungen,** Verfahren zur Herstellung von — aus antimonsauren und milchsauren Salzen. Knab & Lindenhayn, Grünroda bei Niederstriegis i. S. 8/11. 01.

12o. S. 15384 **Rohanthrachinon,** Verfahren zur Reinigung von —. Sadler & Co., Limited und Adolf Driedger, Middlesbrough, Engl. 2/9. 01.

12q. H. 26908. **Phenylglycin,** Verfahren zur Darstellung von —. Chemische Fabrik von Heyden, A. G., Radebeul b. Dresden. 26/10. 01.

22a. B. 30617. **Disazofarbstoff,** Verfahren zur Darstellung des — aus der Tetrazoverbindung des m-Diamido-p-dimethoxydiphenylmethans und β-Naphtol. Badische Anilin- und Soda-Frabrik, Ludwigshafen a. Rh. 20/12. 01.

22d. B. 30100. **Schwefelfarbstoff,** Verfahren zur Darstellung eines schwarzen —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 28/9. 01.

22i. E. 7547. **Klebstoff,** Verfahren zur Herstellung eines — aus Stärke oder stärkehaltigen Materialien. Carl Daniel Ekman, Gravesend, Kent, England. 30/8. 01.

39b. F. 15982. **Kautschukabfällen,** Verfahren zum Regenerieren von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 1/8. 02.

Klasse:

80b. F. 16109. **Porzellan,** Herstellung von —. Dr. Carl J. Franzek und Fr. Xaver Weigl, Charlottenbrunn i. Schl. 4/4. 02.

31. Juli 1902.

8k. F. 15530. **Färbungen,** Verfahren zur Erzielung nicht bronzierender — mittels schwarzer Schwefelfarbstoffe. Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. Rh. 22/10. 01.

12o. G. 16746. **Monoformyl-1,4-naphtylendiamin-6-monosulfosäure,** Verfahren zur Darstellung der —. Dr. Franz Gaess, Freiburg i. B. 29/3. 02.

12p. G. 15637. **Atropiniumalkylnitrate,** Verfahren zur Darstellung der —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 27/11. 01.

12q. F. 15725. **ω-Cyanmethylanthranilsäure,** Verfahren zur Darstellung der Alkali- bzw. Erdalkalisalze der —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 18/12. 01.

12q. R. 16081. **Parakresol,** Verfahren zur Trennung von — und Metakresol. Fa. Rud. Rütgers, Schwientochlowitz. 22/11. 01.

57b. F. 15264. **Ketonbisulfite,** Anwendung der — für photographische Zwecke. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 29/7. 01.

89i. N. 5900. **Laevulose,** Verfahren zur Gewinnung von Fruchtzucker oder — aus Zichorienwurzeln. Dr. H. F. Nicolai, Berlin. 28/10. 01.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band II. Nr. 6. 6. August.

Apparate.

J. Milbauer, *Neuer Absaugetrichter.* Die Konstruktion der Absaugetrichter, welche ein beschleunigteres Filtrieren in jedes beliebige Gefäfs hinein gestatten, ist aus Fig. 11 ersichtlich. An das seitliche Röhrchen wird die Wasserpumpe etc. angeschlossen. Zu beziehen durch F. HUNĚK-Prag. (Chem. Ztg. **26**. 607. 2/7.) WOY.

Jos. Herde, *Beitrag zur Theorie des Bunsenbrenners und ein neuer Ölgasbrenner.* Im Bunsenbrenner vollzieht sich die Mischung des Gases mit Luft in der Weise, dafs das ausströmende Gas durch im Aufsatzrohr angebrachte Öffnungen injektorartig Luft ansaugt, und zwar um so mehr, unter je höherem Druck das Gas ausströmt. Fettgas mufs daher unter gröfserem Drucke ausströmen als mageres Gas. Um einen Bunsenbrenner richtig zu konstruieren, mufs man für jedes Gas je nach seiner Zus. und dem Druck, unter welchem es ausströmt, die Luftzulafsöffnungen, sowie die Aufsatzrohrweite so bemessen, dafs das Gas gerade die zu seiner vollständigen Entleuchtung nötige Luftmenge ansaugt. Die Drosselung des Gasstromes zur Herst. kleiner Flammen mufs in der Ausströmungsöffnung selbst stattfinden, damit das Gas stets mit demselben Druck ausströmt. Gleichzeitig mufs sich der Luftzutritt leicht regulieren lassen.

Unter Berücksichtigung dieser Grundsätze hat Vf. den Brenner Fig. 12 konstruiert,

Fig. 11.

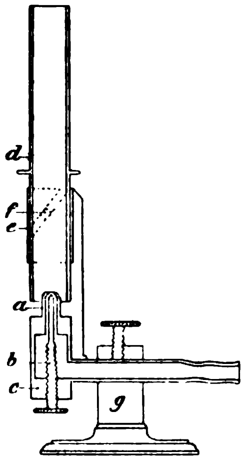


Fig. 12.

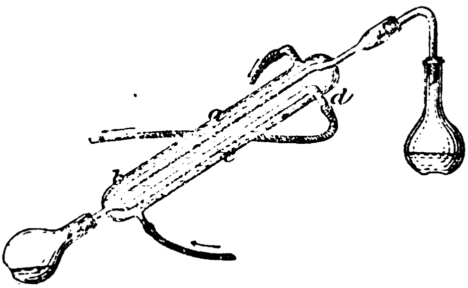


Fig. 13.

der von Dr. PETERS & ROST, Berlin N zu beziehen ist. *a* ist die Ausströmungsdüse, welche in das *T*-förmige Gaszuleitungsrohr *c* eingesetzt ist. Im aufrechten Teile des *T*-Stückes *c* ist unten ein Gewinde angebracht, in welchem sich die Schraubenspindel *b* auf- und abdrehen läfst, wodurch das Schliefsen und Öffnen der Gasausströmungsdüse

bewirkt wird. Das Gas strömt aus *a* in das Brenneraufsatzrohr *d* und saugt die zu seiner Entleuchtung nötige Luft mit hinein. Zur Regulierung der Luftzufuhr ist das Aufsatzrohr *d* in der Führung *e* beweglich. Diese Führung hat einen schrägen Ausschnitt, in welchem der in das Aufsatzrohr eingeschraubte Zapfen *f* gleitet, so daſs das Aufsatzrohr bei seiner Drehnng zwangläufig nach oben oder nach unten geführt wird. Das *T*-förmige Gaszuleitungsstück *c* ist durch eine Bohrung des aufrechten Teiles des Fuſses *g* geführt, darin drehbar und durch eine Schraube feststellbar. Diese Anordnung ermöglicht die Benutzung des Brenners auch in beliebig schräger Stellung. Die auswechselbaren 3 Aufsatzrohre gestatten die Benutzung desselben Brenners für die gröſsten bis zu den kleinsten Flammen. Auch bei der fettesten Gassorte werden die Flammen jeder beliebigen Gröſse scharf entleuchtet. (Z. f. angew. Ch. **15**. 677—78. 8/7.) WOY.

Heinrich Goeckel, *Kühler mit luftdicht verbundener Vorlage.* Das Destillationsrohr *a* (Fig. 13) eines LIEBIG'schen Kühlers steht innerhalb des Mantels durch eine Gabelung bei *b* mit einem zweiten, dem ersteren parallel laufenden Rohre *c* in Verb., welches bei *d* den Kühlmantel durchbricht und in einen Ansatz ausläuft. Dieses Rohr dient dem Rückfluſs von Kondensationsflüssigkeit aus etwaigen Dämpfen, die bei *b* noch nicht verdichtet sein oder sich nachträglich aus dem Destillat in der Vorlage gebildet haben sollten. Der Ansatz *d* hat den Zweck, bei Destillationen im Vakuum vermittelst eines Schlauches die Verb. mit der Luftpumpe herzustellen, oder bei Destillationen unter gleichzeitiger Durchleitung oder Entwickelung von schädlichen Gasen deren Abzug in Digestorien oder die atmosphärische Luft zu bewirken. Der App. ist von Dr. SAUER u. Dr. GOECKEL, Berlin W, zu beziehen. (Chem.-Ztg. **26**. 633. 9/7.) WOY.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Georges Moreau, *Ionengeschwindigkeit in salzhaltigen Flammen.* Der Vf. hat die *Leitfähigkeit von Flammengasen*, die nach ARRHENIUS elektrolytischer Natur ist, näher untersucht. Um die positiven und negativen Ionen getrennt zu studieren, benutzte er folgendes Verf.: Zwei gleich hohe Flammen, von denen die eine salzhaltig ist infolge Verdampfung von Alkalisalzlsg. verschiedener Konzentration, berühren sich von halber Höhe an. Parallel zu ihrer Berührungsfläche befindet sich in der reinen Flamme die eine Platte *(A)* eines Platinkondensators, in der salzhaltigen Flamme die andere *(B)*; die Temperatur beträgt etwa 1650°. Beide Platten werden auf eine zunehmende Potentialdifferenz gebracht und die Stromstärken mittels eines Galvanometers bestimmt. Ist *A* positiv geladen, so werden die negativen Ionen der salzhaltigen Flamme mit gewisser Geschwindigkeit nach der reinen Flamme gezogen. Die vertikale Geschwindigkeit, die neben der horizontalen noch besteht, wird aus der Ablenkung eines horizontalen Luftstromes von bekannter Geschwindigkeit berechnet. Die Anhäufung positiver Ionen an *B* kann vernachlässigt werden, ebenso die Ablenkung der Kraftlinien in der Nähe der Ränder; verschiedene Stellungen von *A* gegenüber *B* gaben den gleichen Geschwindigkeitswert für das negative Ion. — Die folgende kleine Tabelle giebt die berechneten Geschwindigkeiten *k* der negativen Ionen (gemessen in cm/sec. für den Potentialabfall von 1 Volt pro cm); Salze mit gleicher Base zeigen für gleiche Konzentration (Anzahl der Mole in 1 l W.) dasselbe *k*:

	k für die Konzentration			
Salzlösungen:	1	$^1/_4$	$^1/_{16}$	$^1/_{64}$
$KCl \cdot KOH \cdot KNO_3 \cdot {}^1/_2 K_2SO_4$	660	785	995	1180
$NaCl \cdot NaOH \cdot NaNO_3 \cdot {}^1/_2 Na_2SO_4$	800	1040	1280	—

Die Geschwindigkeit des negativen Ions ist für eine gegebene Konzentration unabhängig von dem Anion, welches in wss. Lsg. vorhanden wäre, und nimmt mit steigender Verdünnung zu. Nach ARRHENIUS ist OH' das identische Anion, dessen Geschwindigkeit thatsächlich gemessen wurde; doch scheint diese Vermutung nicht im Einklang zu stehen mit Beobachtungen, die Vf. an positiven Ionen gemacht hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1575—77. 30/6.) BÖTTGER.

Berthelot, *Neue Versuche über galvanische Ketten, die auf der Wechselwirkung zweier Flüssigkeiten beruhen.* Im Anschluſs an eine Reihe früherer Arbeiten hat Vf. eine groſse Anzahl Messungen an Ketten angestellt, die nach dem Typus Platin | Elektrolyt *A* — Elektrolyt *B* | Platin aufgebaut waren. Die Verss. wurden in der Weise variiert, daſs die Fll. entweder durch eine poröse Wand oder durch einen Heber in Verbindung standen oder auch sich unmittelbar berührten. Die verwendeten Elektrolytpaare waren: H_2SO_4—Na_2SO_4, NaCl—NaOH, NaCl—HCl, H_2SO_4—NaOH, $NaHCO_3$—Milchsäure, NaCl-Lsg. konzentriert und verdünnt. Zur Erhöhung der elektromotorischen Kraft wurden vielfach mehrere Elemente hintereinander geschaltet; auch wurde die zeitliche Veränderung der elektromotorischen Kraft beobachtet. — Bei Zugabe von Pyrogallol zur Anode eines Knallgasvoltameters läſst sich noch die Entwickelung von 0,000 087 mg H pro Minute bei Atmosphärendruck und von 0,000 0036 mg bei einem Druck von 5 mm feststellen. — Die Unters. der Flüssigkeitsketten ist von besonderer Bedeutung für das Verständnis der physiologischen Erscheinungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1461—78. 23/6.) BÖTTGER.

H. Nagaoka u. **K. Honda**, *Magnetostriktion von Stahl, Nickel, Kobalt und Nickelstahl.* Die Vff. haben die verschiedene Magnetisierungsfähigkeit der genannten Metalle, sowie das reziproke Verhältnis von Magnetisierung einerseits und Längen-, bezw. Volumänderung und Torsion andererseits untersucht. Von den Resultaten sei hervorgehoben: Kobalt verhält sich bei der Magnetisierung verschieden je nach der Beschaffenheit des Metalls. Nickelstahl verlängert sich infolge Magnetisierung, während Kobalt sich im allgemeinen zusammenzieht. — Eisen, Stahl, Nickel und Nickelstahl vergröſsern ihr Volum bei der Magnetisierung, Kobalt zeigt eine Volumverminderung. — Durch Vereinigung von zirkularer u. longitudinaler Magnetisierung erfahren Fe, Ni und Nickelstahl eine Torsion (WIEDEMANN-Effekt), welche bei einer bestimmten Feldstärke ein Maximum erreicht, um bei weiterem Ansteigen der Feldstärke allmählich abzunehmen; dabei ist der Sinn der Torsion bei Fe und Nickelstahl entgegengesetzt dem bei Ni. In entsprechender Weise bewirkt die Torsion eines longitudinal magnetisierten Drahtes zirkulare Magnetisierung und umgekehrt. (Philos. Mag. [6] **4**. 45—72. 1/7. [März.] Tokio. Physik. Lab. d. Univ.) BÖTTGER.

F. Foerster u. **A. Friessner**, *Zur Kenntnis der Elektrolyse wässeriger Lösungen an platinierten Anoden und über elektrolytische Dithionatbildung.* Bei einer von F. FOERSTER und E. MÜLLER ausgeführten Unters. hat sich ergeben, daſs die bei Elektrolyse von H_2SO_4 oder NaOH mit konstanter Stromstärke und platinierten Elektroden bestehende Klemmenspannung sehr lange (über 1—2 Tage) ansteigt, und daſs diese Veränderung der Klemmenspannung sich im wesentlichen nur auf die Anode beschränkt. Dies hängt offenbar damit zusammen, daſs Platinschwarz auf diese Weise viel stärker mit Sauerstoff beladen werden kann als durch gasförmigen Sauerstoff. Die freiwillige Abgabe des Sauerstoffs erfolgt nur äuſserst langsam, dagegen kann der Anode durch kurze kathodische Polarisation das normale Potential erteilt werden. Mit einer elektrolytisch mit Sauerstoff beladenen Elektrode konnte nun die nach dem Schema:

$$2SO_3'' + 2\oplus = S_2O_6''$$

erfolgende B. von Dithionat durchgeführt werden. An einer frisch platinierten Anode findet keine Dithionatbildung statt, an Bleisuperoxydanoden bis über 50%; durch längere anodische Polarisation einer frisch platinierten Elektrode kann jedoch auch mit dieser die Dithionatbildung erreicht werden. Wie die Beladung mit Sauerstoff, so wird auch die B. von Dithionat durch Elektrolyse von Sulfit nach kathodischer Polarisation stark herabgedrückt. Die B. von Dithionat hängt jedoch nicht mit einer Verunreinigung der verwendeten NaOH mit MnO_2 zusammen. Durch Erhöhung der Stromdichte liefs sich die B. von Dithionat nicht erzwingen. Eine glatte Platinelektrode zeigt ein ähnliches Verhalten wie eine platinierte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2515—19. 1/7. [12/7.] Dresden. Elektrochemisches Lab. d. Techn. Hochschule.)
Böttger.

Max Planck, *Zur Thermodynamik und Dissociationstheorie binärer Elektrolyte.* Zur Entscheidung über die Geltung der Dissociationstheorie dürfen nicht solche Beziehungen herangezogen werden, welche sich unabhängig von jeder Theorie aus der reinen Thermodynamik ergeben. Solche Beziehungen bestehen zwischen elektromotorischer Kraft einer Konzentrationskette, Dampfdruck, Gefrierpunkt und osmotischem Druck. Die Abhängigkeit dieser Gröfsen von der Konzentration läfst sich zahlenmäfsig aus der Thermodynamik nicht ableiten. Die Dissociationstheorie verknüpft jede der thermodynamischen Beziehungen mit der Konzentration. An jeder von ihnen kann man andererseits experimentell prüfen, ob die Abhängigkeit von der Konzentration auf das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz führt. Wenn das der Fall ist, ist dadurch für die Dissociationstheorie eine experimentelle Stütze geliefert. Ohne Berechtigung ist die Annahme, dafs der Dissociationszustand einer Lösung sich einwandfrei aus der Leitfähigkeit berechnen lasse, dafs also die Wanderungsgeschwindigkeit eines Ions von der Menge der neben ihm noch vorhandenen anderen Ionen und Moleküle unabhängig ist. Ganz allgemein wird man in der Chemie, im Gegensatz zu manchen Teilen der Mechanik, aus statischen Messungen sicherere Resultate erwarten dürfen als aus dynamischen, als welche die Messungen der Leitfähigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit aufzufassen sind. (Z. physik. Ch. **41**. 212—23. 8/7. Berlin.)
Bodländer.

Br. Sabat, *Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten.* Gemessen wurde die Leitfähigkeit von Gemischen von Salzsäure mit Salpetersäure, von Salzsäure mit Schwefelsäure, von Salpetersäure mit Schwefelsäure und von allen drei Säuren miteinander in verdünnten wss. Lsgg. Die Werte zeigen ziemlich beträchtliche Abweichungen von denjenigen, die sich nach den Formeln von Barmwater (Z. physik. Ch. **28**. 131. 424; C. **99**. I. 813. 1009) für solche Gemische berechnen lassen. (Z. physik. Ch. **41**. 224—31. 8/7. Wien. Lab. von Exner.) Bodländer.

Rudolf Mewes, *Leitungswiderstand, bezw. -vermögen von Metallen, Legierungen und gelösten Elektrolyten.* Das Leitungsvermögen der Metalle ist nach der Ansicht des Vf.'s der brechenden Kraft $n^2—1$ proportional und ändert sich mit der Temperatur nach demselben Gesetz, nach dem sich auch das Zwischenvolum zwischen den Molekülen ändert. Auch die Kohäsion und Adhäsion verknüpft der Vf. mit diesen Eigenschaften der Stoffe. In welcher Weise auch die Änderung der Leitfähigkeit der Elektrolyte mit der Temperatur mit diesen Gröfsen in Beziehung gebracht wird, ist dem Referenten nicht verständlich geworden. Es scheint, dafs es dem Vf. genügt, dafs die Interpolationsformel $k_t = k_0(1 + at + bt^2)$ auf die verschiedensten Eigenschaften anwendbar ist. (Z. f. Elektrochemie **9**. 80—89. Juli.) Bodländer.

Chr. Winther, *Die Rotationsdispersion der spontan aktiven Körper.* Es wurde unter Anwendung besonders hergestellter Strahlenfilter die Drehung von *Dimethyl-*

tartrat, *Diäthyltartrat*, *Dipropyltartrat* in Substanz, von *Weinsäure*, *Äpfelsäure* und *Kaliumnatriumtartrat* in wss. Lsg., von Weinsäure auch in alkoh. Lsg., bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Farben gemessen. Die drei Weinsäureester haben anormale Dispersion, d. h. die Drehung nimmt bei abnehmender Wellenlänge erst zu und dann ab. Drückt man die Abhängigkeit der Drehung von der Temperatur durch Interpolationsformeln aus, so ergiebt sich, daſs für jede Farbe und jeden der drei Ester die Drehung bei nahe der gleichen Temperatur, nämlich 149°, das Maximum erreicht. Man kann demnach die Interpolationsformel bilden: $[\alpha] = a - b(t - 149)^2$. Eine andere Interpolationsformel giebt gleichzeitig die Abhängigkeit der Drehung von Wellenlänge und Temperatur. Als „rationelle Temperatur" für die Vergleichung der Drehungen verschiedener Stoffe (etwa vergleichbar der korrespondierenden Temperatur) bezeichnet der Vf. die von 149° an gerechnete Temperatur. Als „rationelle Drehung" bezeichnet der Vf. die Differenz der gemessenen Drehung von der Maximaldrehung, also in obiger Gleichung $a - [\alpha]$. Aus der rationellen Drehung wird der „rationelle Dispersionskoeffizient", d. h. das Verhältnis der rationellen Drehungen desselben Stoffs bei verschiedenen Wellenlängen, abgeleitet. Dieser rationelle Dispersionskoeffizient ist von der Temperatur sowohl bei den drei Weinsäureestern, als bei Weinsäure und Äpfelsäure unabhängig. Er ist bei den drei Weinsäureestern nahe gleich groſs. — Weinsäure und Äpfelsäure haben im reinen Zustande und bei niederen Temperaturen normale Dispersion; die Dispersion wird durch Erwärmung oder Verdünnung anormal und bei weiterer Erwärmung oder Verdünnung wieder normal. Verschieden von den drei Estern und den beiden SS. verhält sich das Kaliumnatriumtartrat, dessen Dispersion normal ist und mit Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel sich wenig ändert. (Z. physik. Ch. **41**. 161—211. 8/7. Kopenhagen.) BODLÄNDER.

E. Rutherford und **H. T. Brooks**, *Vergleich der Strahlungen von radioaktiven Substanzen*. Mit Bezug auf die Einw. eines magnetischen Feldes auf die Uranstrahlen, haben die Vff. festgestellt, daſs die β-Strahlung des Urans mit stärkerem Durchdringungsvermögen zum gröſsten Teile aus Strahlen besteht, die durch ein Magnetfeld ablenkbar sind. Und zwar werden die Uranstrahlen bei gleicher Feldstärke etwa eben so stark abgelenkt wie die Radiumstrahlen. Die α-Strahlung wird von dem Magneten nicht beeinfluſst. Die Absorption dieser Strahlen durch Luft ist wesentlich kleiner als durch Metalle. Die Vff. halten das Durchdringungsvermögen der nicht ablenkbaren Strahlen durch dünne Metallschichten für ein Kriterium zur Identifizierung verschiedener Strahlungen. Zur vergleichenden Untersuchung der Absorption verschiedener Strahlungen durch Metalle wurden Verbb. von Uran, Thorium, Polonium und Radium herangezogen. Nach abnehmendem Durchdringungsvermögen durch Metalle und Luft können die Strahlungen in folgende Reihenfolge gestellt werden: Erregte Strahlen durch Thorium und Radium, Thorium-, Radium-, Polonium- und Uranstrahlen. Zwischen der Absorption und der D. besteht der Zusammenhang, daſs z. B. für Aluminium und Luft die Absorption annähernd der D. proportional ist. Zinn und Aluminium zeigen jedoch nicht einen ihrer Dichteverschiedenheit entsprechenden Unterschied. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die nicht-ablenkbaren Strahlen von den ablenkbaren Uranstrahlen, denn für letztere haben die Vff. einen Wert gefunden, der den nach dem Absorptions-D.-Gesetz zu erwartenden um das Zweifache überschreitet. — Hinsichtlich des Emanationsvermögens verhalten sich Radiumverbindungen derart, daſs dasselbe beim Erhitzen bis zur schwachen Rotglut über das 10000fache zunimmt. Nach dem Erhitzen bis zur Weiſsglut tritt das Emanationsvermögen nicht wieder ein. Das Emanationsvermögen von Thoriumverbindungen nimmt beim Erhitzen bis zur Rotglut nur auf das Drei- bis Vierfache zu und wird beim Erhitzen bis zur Weiſsglut zum groſsen Teile zer-

stört. — Die Versuche über den Zusammenhang zwischen Emanation und erregter Strahlung ergaben, daſs die Geschwindigkeit der Ionenbildung durch erregte Strahlung gröſser ist als die durch die Emanation, die jene Strahlung erst erregt. — Die Erregung der Strahlung ist unabhängig davon, ob sie in einem elektrischen Felde erfolgt oder nicht. Des weiteren wurde festgestellt, daſs die Absorption der durch Thorium- und Radiumverbindungen erregten Strahlungen durch verschiedene Metalle und durch Luft identisch ist, so daſs daraus geschlossen werden kann, daſs diese beiden Strahlungen nicht verschieden sind. Das Durchdringungsvermögen der erregten Strahlung ist erheblich gröſser als das der gewöhnlichen nicht ablenkbaren Thorium- und Radiumstrahlen. Ferner ist das Durchdringungsvermögen der erregten Radiumstrahlung unabhängig von der Substanz, in welcher sie erzeugt wird. Der zeitliche Verlauf des Abfalls der erregten Radiumstrahlung führt auf die Annahme, daſs von dem erregten Körper zwei Arten von Strahlung ausgesandt werden, welche mit verschiedener Geschwindigkeit abgegeben werden. Die durch einen negativ geladenen, in der Luft befindlichen Drahte erregte Radioaktivität besitzt ein gröſseres Durchdringungsvermögen als die durch Radium- und Thoriumstrahlung erregte und zeigt auch einen verschiedenen Abfall. (Philos. Mag. [6] **4**. 1—23. 6/3. [Juli]. Mc Gill University Macdonald Physics Building.) Böttger.

C. Runge und **F. Paschen**, *Zerlegung einander entsprechender Serienlinien im magnetischen Felde.* Die Vff. haben den Satz von Preston, daſs Spektrallinien verschiedener Elemente, die nach den Seriengesetzen einander entsprechen, im (gleichen) magnetischen Felde in derselben Weise (d. h. mit gleichem Abstand ihrer Komponenten) zerlegt werden, an den Linien der zweiten Nebenserie in den Spektren von Hg, Mg, Zn, Cd und Sr bestätigt gefunden. Die Funkenspektren je zweier Metalle wurden (bei einer Feldstärke zwischen 28000 und 33000 c. g. s.-Einheiten) gleichzeitig erzeugt. — Nimmt man an, daſs es sich in den Spektren um Schwingungen von Systemen mit einander gekoppelter Teilchen handelt, so läſst sich folgern, daſs bei verschiedenen Elementen gleichartige elektrisch geladene Teilchen (intramolekularer Materie) um Gleichgewichtslagen schwingen, während die chemischen Moleküle nur die Kräfte bestimmen, mit denen ohne magnetisches Feld die Teilchen in die Gleichgewichtslagen gezogen werden.

Zur Ergänzung dieser Unters. über die Zerlegung der Linien von „Tripletserien" haben die Vff. weiter das Verhalten der „Doubletserien" von Na (D-Linien), Cu, Ag, Al und Tl erforscht. Bei den photographischen Aufnahmen wurden zum Zweck schärferer Trennung kleiner Wellenlängen entweder die zu den Kraftlinien senkrechten oder die dazu parallelen Schwingungen durch einen Kalkspat abgeblendet. Die Linien der Hauptserie von Cu, Ag und Na (bei Al und Tl wurde keine Hauptserie gefunden) zeigten im magnetischen Felde gleiche Intensitätsverhältnisse der Komponenten und gleiche Abstände derselben in der Skala der Schwingungszahlen (auf 1 cm Weglänge). Bei der Unters. der zweiten Nebenserie (auch von Al und Tl), die nach Rydberg in naher Beziehung zur Hauptserie steht, wurde gefunden, daſs die beiden Linien der Paare der zweiten Nebenserie mit denselben Abständen der Komponenten wie die der Hauptserie zerlegt werden, jedoch in umgekehrter Reihenfolge (die kleinere Wellenlänge hier entsprechend der gröſseren dort). Die Abstände der aufeinanderfolgenden Komponenten einer Linie der genannten Serien sind nahezu gleich dem Vielfachen derselben Zahl; die gleiche Regelmäſsigkeit zeigen die Abstände der Komponenten der vorher untersuchten zweiten Tripletnebenserie, nur daſs dort die Einheitszahl 0,702 statt 0,459 beträgt; beide Zahlen stehen annähernd in dem einfachen Verhältnis 3 : 2, (dies ist nach dem Vf. möglicherweise ein Hinweis auf konstante Ionenladung). — Die beiden Hauptlinien der ersten Nebenserie von Cu, Ag, Tl werden durch das magnetische Feld in drei Komponenten ge-

spalten, der Satellit, der die Hauptlinie kleinerer Schwingungszahl begleitet, in acht, doch gelang die vollständige Zerlegung des letzteren nur beim Tl. Die erste Nebenserie verschiedener Elemente zeigt dieselbe Regelmäſsigkeit wie die zweite, auch tritt beim Cu die gleiche Beziehung zu dem Linienpaar $\lambda = 5782{,}3$ und 5700,4 (vielleicht einer zweiten Hauptserie) hervor, wie sie zwischen der zweiten Nebenserie und der Hauptserie existiert. — Endlich zeigen auch die Linienpaare von Mg, Ca, Sr, Ba übereinstimmende Zerlegung in Bezug auf Zahl, Abstand und Intensitätsverhältnisse der Komponenten. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1902**. 380—86. 25/4. 720—30. 11/7.) BÖTTGER.

Albert Colson, *Verdünnungswärme von Natriumsulfat.* In einer früheren Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1207) hat Vf. gezeigt, daſs die Verdünnungswärme einer Lsg. immer bei einer bestimmten Temperatur verschwindet, vorausgesetzt, daſs sie bei Temperaturerhöhung sich stets in demselben Sinne ändert, wie der Betrag der gelösten Menge. Diese Bedingung ist jedenfalls erfüllt bei gewissen anhydrischen Salzen (wie Alkali-Chloriden u. Nitraten), nicht aber in den Fällen, wo der Zustand des gel. Körpers sich mit der Verdünnung der Lsg. ändert. Vf. untersuchte unter diesem Gesichtspunkt drei bei 15° übersättigte und zwei ungesättigte Na_2SO_4-Lsgg. Es zeigte sich, daſs die Verdünnungswärme verschieden konz. Lsgg. nicht bei derselben Temperatur = 0 wurde. Die beobachteten „toten Punkte der Verdünnung“ bei raschem Zusatz von je 400 ccm W. zu 100 ccm verschieden konz. Lsgg. (200 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ in 100, 300, 500, 700, 750 ccm W.) betrugen bezw. 59,5—59,5—57—52—52 bis 53°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1496—97. 23/6.) BÖTTGER.

J. P. Kuenen u. W. G. Robson, *Mischungen mit maximalem oder minimalem Dampfdruck.* In früheren Arbeiten (Philos. Mag. [5] **40**. 173; **44**. 174; [6] **1**. 593) haben die Vff. Mischungen behandelt, die ein Maximum des Dampfdruckes und ein Minimum der kritischen Temperatur besitzen, und umgekehrt. Diese Eigenschaften sind nach der VAN DER WAALS'schen Theorie miteinander verknüpft, jedoch nur für Fll. mit normalem Verhalten (ohne Association). Die Vff. haben nun folgende Flüssigkeitsgemische mit zum Teil abweichenden Eigenschaften untersucht: 1. *Propylalkohol-Wasser*, 2. *Aceton-Chloroform*, 3. *CO_2-Äthan* (bei niedrigen Temperaturen). — 1. Ein Propylalkohol-Wassergemisch mit 25% W. behält sein Maximum des Dampfdruckes mit steigender Temperatur bei bis zum kritischen Punkt (275,8° und 83,81 Atmosphären); die kritische Temperatur dieses Gemisches zeigt kein Minimum. Die Abweichung wird auf die Association der W.-Moleküle zurückgeführt. — 2. Eine Aceton-Chloroformmischung von bestimmter Zus., die nach v. ZAWIDSKI (Z. physik. Ch. **35**. 129; C. **1900**. II. 1005) bei gewöhnlicher Temperatur ein Minimum des Dampfdruckes besitzt, verliert dasselbe beim kritischen Punkte; ihre kritische Temperatur zeigt kein Maximum. Hier herrscht wahrscheinlich bei niederer Temperatur eine starke gegenseitige Association der zwei Stoffe. — 3. Bei CO_2-Äthanmischungen, die ein Minimum der kritischen Temperatur und ein Maximum des Dampfdruckes aufweisen, wurde die Kurve des maximalen Dampfdruckes bis tief unter 0° verfolgt, ohne daſs (bis zum teilweisen Erstarren) eine Trennung in zwei Flüssigkeitsschichten beobachtet wurde. Die minimale kritische Temperatur besitzt eine Mischung mit 45% Äthan, den maximalen Dampfdruck in der Nähe des kritischen Punktes ein Gemisch mit 30% Äthan. — Betreffs der weiteren Angaben und theoretischen Erörterungen über das letzte Gemisch (Kondensation bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedener Zus., Dreiphasenkurve, thermische Beziehungen etc.) muſs auf das Original verwiesen werden. (Philos. Mag. [6] **4**. 116—32. 1/7. Dundee. University College.) BÖTTGER.

E. Rutherford u. Frederick Soddy, *Die Radioaktivität von Thoriumverbindungen.*

II. *Die Ursache und Natur der Radioaktivität.* (J. Chem. Soc. London **81**. 837—60. Juli. Mac Gill University. Macdonald Physics Building. Macdonald Chemistry and Mining Building. — C. **1902**. II. 6.) Fahrenhorst.

Frederick Soddy, *Die Radioaktivität des Uraniums.* (J. Chem. Soc. London **81**. 860—65. Mac Gill University. Macdonald Chemistry and Physics Buildings. — C. **1902**. II. 7.) Fahrenhorst.

E. C. C. Baly u. **F. G. Donnan**, *Die Veränderung der Oberflächenenergie und Dichte von flüssigem Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Kohlenoxyd mit der Temperatur.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 6.) Es wurde auch der Dampfdruck des Kohlenoxyds zwischen 68 und 90° (absolut) bestimmt. — Betreffs der Methoden und des bei Messung der Oberflächentension angewandten Apparates mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. (J. Chem. Soc. London **81**. 907—23. Juli. University College. W. C. Chem. Lab.) Fahrenhorst.

Anorganische Chemie.

H. Moissan, *Über die Darstellung und die Eigenschaften des Sulfammoniums.* (Bull. Soc. Chim. Paris (3) **27**. 652—60. 5/7. — C. **1901**. I. 773.) Düsterbehn.

A. Gutbier, *Über die Verbindungen des Tellurs mit Wismut und die quantitative Trennung beider Elemente.* In der Natur kommen zwei Verbb. von Wismut und Tellur vor, und zwar Bi_2Te_3 und Bi_2Te_2. Die merkwürdige Erscheinung, dafs Tellur zwei so vollkommen verschiedene Verbb. mit Wismut bildet, veranlafste den Vf. zu untersuchen, ob sich die Elemente in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen. Thatsächlich können durch Erhitzen der fein gepulverten Elemente im Wasserstoffstrom Legierungen derselben in willkürlichen Verhältnissen dargestellt werden, die sich schon dem Äufseren nach erheblich voneinander unterscheiden. Beim Erhitzen im offenen Tiegel und auch in einer CO_2-Atmosphäre oxydiert sich das Gemisch oberflächlich und kann dann auch bei erheblicher Steigerung der Temperatur nicht zusammengeschmolzen werden. Ob die natürlich vorkommenden Tellurwismutverbb. Gemenge der beiden Elemente oder chem. Verbb. sind, soll durch physikalisch-chem. Unterss. entschieden werden.

Die *quantitative Trennung von Tellur und Wismut* gelang nach der folgenden Methode: Die möglichst fein gepulverte und gewogene Substanz wird in h. verd. Königswasser gelöst und dann in einer Porzellanschale so lange mit konz. HCl eingedampft, bis der Chlorgeruch verschwunden ist. Der Rückstand wird mit h. HCl aufgenommen, die Lsg. so weit mit W. verdünnt, dafs eben keine Abscheidung stattfinden konnte, und dann bei 60—70° mit H_2S-Gas gesättigt. Der Nd. wird durch ein bei 100° getrocknetes Filter abfiltriert und mit H_2S-Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwässer werden eingeengt und nochmals mit H_2S-Gas gesättigt. Aus dem Nd. wird das Schwefeltellur durch eine Lsg. von Kaliumsulfid in wenig warmem W. extrahiert. Zur Extraktion wird ein Trichter verwendet, an den ein mit Glashahn verschliefsbares Ansatzrohr angeblasen ist, und der durch eine aufgeschliffene Glasplatte luftdicht verschlossen werden kann. Die Extraktion wird in der Weise ausgeführt, dafs der Hahn geschlossen, der Trichter mit der Lsg. gefüllt und durch die Platte verschlossen wird. Nach längerem Stehen wird die Platte gelüftet und die Fl. ablaufen gelassen und die Operation so oft wiederholt, bis aus einer Probe des Filtrates durch HCl kein Tellursulfid mehr gefällt wird. Der Rückstand wird mit A. und CS_2 gereinigt, bei 100° rasch getrocknet und als Bi_2S_3 gewogen. Das Filtrat wird vorsichtig mit HCl zersetzt, bis zur Klärung erhitzt, der entstandene Nd. abfiltriert, aus-

gewaschen und samt dem Filter in rauchender HNO_3 gelöst. Die Lsg. wird auf dem Wasserbade mit konz. HCl abgedampft, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, und der Rückstand wieder in h. verd. HCl gelöst. Diese Lsg. enthält neben Tellurdioxyd (bezw. Chlorid) viel freie H_2SO_4, die entfernt werden mufs, welches Reduktionsmittel zur Fällung des Tellurs auch verwandt wird. — Dazu bemerkt Vf. in einer Fufsnote, dafs ihm bei der Veröffentlichung seiner Methode zur quantitativen Tellurfällung mittels Hydrazinhydrat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2724; C. **1901**. II. 953) die Arbeit von JANNASCH und MÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2393; C. **98**. II. 1035) nicht bekannt war. P. JANNASCH kommt die Priorität betreffs der Anwendung von Hydrazinhydrat, bezw. seiner Salze in der quantitativen Analyse zu. Bei Anwendung von Hydrazinsulfat, entsprechend den Angaben der genannten Autoren, konnte nie eine quantitative Fällung erreicht werden, was dagegen mittels Hydrazinhydrat, bezw. -chlorhydrat gelingt. — Soll die Reduktion des Tellurs mittels Hydrazinhydrat, bezw. -chlorhydrat vorgenommen werden, so kann die in der Lsg. befindliche H_2SO_4 durch $BaCl_2$ ausgefällt werden. Bei Reduktion mit SO_2 kann $BaCl_2$ nicht verwandt werden, weil dann der Tellurnd. durch nachträglich sich bildendes $BaSO_4$ verunreinigt wird. Das $BaSO_4$ kann nur schwierig entfernt werden und veranlafst deshalb ungenaue Resultate. Dies kann vermieden werden, wenn an Stelle von $BaCl_2$ eine Lsg. von Bariumdikarbonat zur Fällung der H_2SO_4 benutzt wird. Eine solche Lsg. wird dargestellt, indem in eine 5 g im Liter enthaltende Lsg. von krystallisiertem Barythydrat 3—4 Stunden lang CO_2 eingeleitet wird. Die filtrierte Lsg. läfst sich in Gefäfsen, die mit CO_2 gefüllt und gut verschlossen sind, beliebig lange aufbewahren. Zur Fällung der H_2SO_4 wird die möglichst HCl-freie Lsg. mit Bariumdicarbonat in erheblichem Überschusse versetzt und $^1/_2$—1 Stunde lang in lebhaftem Sieden erhalten, wobei $BaSO_4$ und unverändertes Dicarbonat als Carbonat ausfällt, so dafs das Filtrat sowohl von H_2SO_4 als auch von Bariumionen völlig frei ist. Im Filtrate wird Tellur nach einer der üblichen Methoden bestimmt. Für die Filtration der Tellurndd. wird ein NEUBAUER'scher Tiegel empfohlen. (Z. anorg. Ch. **31**. 331—39. 30/6. [12/3.] Chem. Lab. d. Univ. Erlangen.) ALEXANDER.

A. Gutbier, ***Über einige Salze der Tellursäure.*** **Die Tellursäure bildet: 1. saure Tellurate, $MeHTeO_4$, 2. neutrale Tellurate u. 3. Pyrotellurate. Bei resultatlos verlaufenen Verss., Ester der Tellursäure darzustellen, hat Vf. die folgenden neutralen Tellurate dargestellt u. in reinem Zustande erhalten:**

$K_2TeO_4 + 5H_2O$, zuerst von BERZELIUS dargestellt, entsteht, wenn eine wss. Lsg. von Tellursäure mit k. konz. Ätzkalilsg. versetzt wird; lange, spitze, farblose Nadeln, sll. in W. Läfst sich nur aus stark alkal. Lsgg. umkrystallisieren. — Das Salz $K_2TeO_4 + 2H_2O$ konnte nach den Angaben von RETGERS (Z. physik. Ch. 10. 536) erhalten werden. Dieses schwierig darstellbare Salz ($K_2H_4TeO_6$) ist das normale Kaliumsalz der Tellursäure (H_6TeO_6), das entsprechende Natriumsalz, $Na_2TeO_4 + 2H_2O$, entsteht dagegen leicht durch Mischen h. konz. Lsgg. von Tellursäure u. Ätznatron; grobkrystallinische Körner, swl. in h. W. Das Salz läfst sich durch Auswaschen leicht reinigen u. ist im Gegensatz zu den Kalisalzen luftbeständig. Auf Zusatz von absol. A. zu einem gut gekühlten Gemisch von Natronlauge u. Tellursäure entsteht, wie auch beim K-Salz, ölige Ausscheidung, die aber schon nach wenigen Minuten krystallinisch erstarrt.

Die Eigenschaft der Tellursäure, beim Erwärmen mit NaOH ein swl. Natriumsalz zu bilden, läfst sich zur *qualitativen Erkennung des Natriumions* neben Kaliumionen benutzen. Versetzt man eine Lsg. von Ammoniumtellurat in der Siedehitze mit sd. KCl-Lsg., so erfolgt keine Veränderung, auf weiteren Zusatz h. NaCl-Lsg. entsteht dagegen ein dicker, weifser Nd. Eine gleich scharfe Rk. giebt aufser dem

Chlorid nur Natriumsulfit, während die anderen Salze in ganz konz. Lsgg. nur schwache Opaleszenz bewirken.

Durch Versetzen des neutralen Kaliumsalzes, $K_2TeO_4 + 5H_2O$, mit wss. Lsgg. der betreffenden Metallsalze wurde dargestellt: *Tellursaures Ceroxyd* (gelb), *Thorium*tellurat, *Uranyl*tellurat (gelb), *Zink*tellurat. Amorphe, unl. Ndd., die nicht krystallisiert werden konnten. Die Tellurate sind alle l. in k. HCl. Die farblose salzsaure Lsg. wird in der Kälte durch W. nicht getrübt. Beim Erwärmen der salzsauren Lsg. findet unter Chlorentw. u. Gelbfärbung Reduktion zu telluriger S. statt. In nicht zu stark sauren Lsgg. tritt dann auf Wasserzusatz Fällung ein.

Die Angabe von BERZELIUS, dafs **neutrales Silbertellurat** aus stark konz. Lsgg. leicht rein zu erhalten sei, fand Vf. nicht bestätigt. Das beim Vermischen der Lsgg. von tellursaurem Kalium u. Silbernitrat als dunkelgelber Nd. ausfallende neutrale Salz Ag_2TeO_4 wird schon in Berührung mit dem zur Lsg. der Komponenten benutzten W. in das basische Tellurat Ag_4TeO_5 (schwarzbrauner Nd.) umgewandelt, während beim Auswaschen mit h. W. ein nach der Formel $(3Ag_2O)(2TeO_3)$ zusammengesetztes basisches Tellurat (leberbraun) entsteht. Das von OPPENHEIM (Dissertation 1857) beschriebene Silbertellurat konnte Vf. trotz vielfacher Verss. nicht erhalten. Auch mittels des neutralen Silbertellurats konnten Ester der Tellursäure nicht dargestellt werden. (Z. anorg. Ch. **31**. 340—51. 30/6. [23/4.] Chem. Lab. d. Univ. Erlangen.) ALEXANDER.

Frederick William Skirrow, *Über die Löslichkeit von Kohlenoxyd in binären organischen Gemischen.* Es wurde die Löslichkeit des *Kohlenoxyds* in den Lsgg. folgender Stoffe in Benzol untersucht: Naphtalin, Phenanthren, α- und β-Naphtol, Nitrobenzol und Anilin, sowie in Lsgg. von Naphtalin, Phenanthren und Nitrobenzol, Anilin und α-Naphtol in Toluol, von Naphtalin, Phenanthren, β-Naphtol, Nitrobenzol und Anilin in Aceton, von Benzol, Toluol, Chloroform, Nitrobenzol und Anilin in Essigsäure, von Methylalkohol in Glycerin, von Chloroform und Schwefelkohlenstoff in Aceton, von Äthylalkohol in Bzl. und von Äthylenchlorid in Schwefelkohlenstoff. In erster Annäherung läfst sich in den meisten Fällen die Löslichkeit in den Mischungen nach der Mischungsregel aus den Löslichkeiten in den Einzelflüssigkeiten berechnen. Ausnahmen treten namentlich da hervor, wo auch die Kurve der Oberflächenspannungen nach WHATMOUGH (Z. physik. Ch. **39**. 129; C. **1902**. I. 92) Abweichungen von der geraden Linie erkennen läfst. Wo die Kurve der Oberflächenspannungen ein Minimum zeigt, weist die der Löslichkeiten ein Maximum auf. Eine erhebliche Zunahme des Lösungsvermögens für Kohlenoxyd gegenüber dem Lösungsvermögen der Komponenten zeigen namentlich die Lsgg. von Bzl. in Essigsäure. Die Löslichkeit in reinem Bzl. ist 0,174, in reiner Essigsäure 0,172, in einem Gemisch aus gleichen Teilen Bzl. u. Essigsäure 0,199. Für einige der untersuchten Gemische wurde der Dampfdruck bestimmt. Eine einfache Beziehung zwischen Dampfdruckkurve und Löslichkeitskurve tritt nicht hervor. (Z. physik. Ch. **41**. 139—60. 8/7. Leipzig. Lab. von LUTHER.) BODLÄNDER.

Ad. Jouve, *Magnetismus der Siliciumeisenverbindungen.* Der Vf. hat mit Hilfe eines Elektromagneten von konstanter Stärke den Magnetismus von Fe-Si-Legierungen bis zu einem Gehalt von 36 % Si untersucht. Gleiche Mengen der verschiedenen Legierungen (25 g) wurden fein gepulvert, in eine Hülse eingeschlossen und an den Magneten gebracht. Zieht man eine Kurve mit dem Si-Gehalt als Abscisse und dem Gewicht, welches zugefügt werden mufs, um der Einwirkung des Elektromagneten das Gleichgewicht zu halten, als Ordinate, so fällt diese Linie im allgemeinen proportional dem wachsenden Si-Gehalt ab, zeigt aber zwei Knickpunkte, bei 20 % u. 33 % Si; diese Punkte entsprechen den definierten *Verbindungen* Fe_2Si

und FeSi, deren jede sich durch einen rascheren Abfall der Kurve verrät. Das magnetische Verhalten einer Fe-Si-Legierung kann zur Feststellung ihrer Zus. dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1577—79. 30/6.) BÖTTGER.

H. Moissan, *Über einige Eigenschaften des geschmolzenen Kalkes.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 660—66. 5/7. — C. **1902**. I. 560.) DÜSTERBEHN.

G. Wyrouboff, *Untersuchungen über die Konstitution der Chromverbindungen* (*I.*) Versetzt man in der Kälte eine frisch bereitete, 10—15%ige, keine freie S. enthaltende Lsg. eines violetten Chromsalzes mit einer ebenfalls k. Lsg. von 3 Mol. eines neutralen Alkalioxalats, so scheiden sich nach einigen Stunden klinorhombische, violette Krystalle des n. *Chromoxalats*, $Cr_2O_3 \cdot 3C_2O_3 \cdot 25H_2O$, ab. Ist die Chromsalzlsg. konzentrierter, so erhält man feine, graue Nadeln eines anderen Hydrats mit $12H_2O$ (nicht $13H_2O$, wie Bull. Soc. franç. Minéral **24**. 86; C. **1901**. I. 362 angegeben), die in der Fl. selbst sehr unbeständig sind und sich in ein violettes Krystallpulver des höheren Hydrats verwandeln. Letzteres geht beim Liegen an der Luft oder durch kurzes Erhitzen in A. in das erwähnte Hydrat mit $12H_2O$ (nicht $13H_2O$) über. Beide Hydrate sind in W. und A. unl. Trotzdem und trotz der großen Krystallisationsfähigkeit ist das Chromoxalat mit $25H_2O$ sehr unbeständig; es genügt eine teilweise Entwässerung bei 110° oder ein Erhitzen in W., um es in das l., nicht krystallisierende, komplexe Oxalat zu verwandeln. Der gleiche Prozeß tritt ein, wenn die trockenen Krystalle des Oxalats in einer gut verschlossenen Flasche bei 15—20° aufbewahrt werden; sie zerfließen zu einem Sirup, der eine konz. Lsg. des gewöhnlichen komplexen Oxalats vorstellt. Das Oxalat mit $12H_2O$, das an der Luft sehr beständig ist, zerfließt ebenfalls, wenn es im verschlossenen Rohr über 25° erwärmt wird. Die einmal verflüssigten Krystalle der beiden Hydrate liefern beim Trocknen über H_2SO_4 einen violetten Firnis, der $7H_2O$ enthält, bei 110° 3 weitere H_2O verliert und grün wird. — Unter den Sesquioxyden giebt allein das Cr ein n. krystallisierbares Oxalat; die in dieser Hinsicht vom Vf. beim Fe und Al unternommenen Verss. verliefen resultatlos.

Die n. Salze der Sesquioxyde, hier des Chromoxyds, enthalten Konstitutionswasser und verlieren dieses W. nur unter gleichzeitigem Übergang in komplexe Verbb. In den Sesquioxyden reagiert nicht das Metall allein, sondern, und zwar in erster Linie die Gesamtheit der in ihnen enthaltenen Hydroxyle. Das Radikal $R_2'''(OH)_6$ spaltet sich nicht; es ist ein komplexes im Sinne der anorganischen Chemie. Das W. kann aus diesem Radikal bei 100° u. selbst bei 150° nicht völlig ausgetrieben werden, und die teilweise entwässerte Verb. besitzt völlig andere Eigenschaften, wie die ursprüngliche. Aus dem gleichen Grunde ist die Schreibweise: $Cr_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ und $Cr_2O_3 3SO_3 \cdot 16H_2O$ unrichtig, denn die Verbb. Cr_2Cl_6 u. $Cr_2O_3 \cdot 3SO_3$ sind nicht fähig, W. aufzunehmen. Unter diesem Gesichtspunkte ist auch die Annahme unhaltbar, daß das Radikal $R_2(OH)_6$ bei der Vereinigung mit SS. sein W. oder den H der S. abspaltet. Die Hydroxylgruppen stellen nur die Angriffspunkte der SS. vor, und die n. Salze sind wie folgt: $Cr_2(OH)_6 \cdot 6HCl \cdot 6H_2O$, bezw. $Cr_2(OH)_6 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 10H_2O$ zu schreiben. Als n. Verbb. oder wirkliche Salze sind also nur solche Verbb. zu betrachten, in denen die Integrität der beiden Mol. erhalten geblieben ist. Erfolgt aber eine Verb. unter Austritt eines oder mehrerer Mol. W., so entstehen keine Salze, sondern mehr oder weniger komplexe Ester, in denen die Eigenschaften des Oxyds und der S. in größerem oder geringerem Umfange maskiert sind.

Aus dem Verhalten der grünen Chromverb. folgert Vf., daß sie nicht das Radikal $Cr_2(OH)_6$ der violetten Verbb., sondern ein anderes, u. zwar $Cr_2(OH)_2(OH)_4$ enthalten, in denen die Hydroxyle z. T. sauer, z. T. basisch sind. Als n. neutrale Salze können demnach nur Verbb. von der Zus. $Cr_2(OH)_2(OH)_4 \cdot 2H_2SO_4$ oder Chromite von der Zus.

$Cr_2(OH)_2(KOH)_2(OH)_4$ gelten. Der Übergang der violetten in die grünen Verbb. vollzieht sich also nicht durch einfachen Wasseraustritt, sondern durch eine Änderung der Funktionen des Radikals. Dieses tritt gewöhnlich bei Temperaturerhöhungen ein, und zwar um so leichter, je stärker die S. des Mol. ist, u. ist von einem Austritt von S. oder einem solchen von W. begleitet.

Solange die sechs Hydroxyle zur B. des Radikals $Cr_2(OH)_6$ vorhanden sind, werden die Verbb. violett sein, u. die wasserärmste violette Verb. wird dementsprechend die Formel $Cr_2(OH)_6 \cdot 3SO_3$ besitzen, eine Verb., die in der längere Zeit auf 30° erwärmten Chromsulfatlsg. enthalten ist und bei dem Chromoxalat durch die nicht krystallisierende, l. Modifikation repräsentiert wird. Sobald man aus diesem Körper W. herausnimmt, verändert das Hydroxyd seine Natur, es erscheint die Säurefunktion, u. die Verb. wird grün. Der letztere Fall tritt z. B. ein, wenn man das feste Sulfat allein oder in Ggw. von H_2SO_4 erhitzt. Wenn der letzte violette Körper nach der Formel $Cr_2(OH)_6 \cdot 3SO_3$ zus. ist, so wird der erste grüne Körper die Zusammensetzung $Cr_2O(OH)_2(OH)_2(SO_3)_2(OH)_2$ besitzen. Dieser leitet sich von dem n. grünen Sulfat $Cr_2(OH)_2(OH)_4(H_2SO_4)_2$ durch Eintritt von 1 Mol. S. und Austritt von 1 Mol. W. ab; es liegt in ihm ein wirklicher, komplexer A. vor, dessen sechs Hydroxyle sämtlich durch Säurereste ersetzt werden können (Chromsulfosäuren von RECOURA). — Die *Sulfochromsäure* RECOURA's ist kein Isomeres der Chromsulfosäure, $Cr_2O(OH)_2(OH)_2(SO_3)_4O(OH)_4 \cdot (OH)_2$, wie RECOURA annimmt, sondern leitet sich von dieser durch Austritt von $2H_2O$ ab, existiert nur in einer Form und ist durch die Formel $Cr_2O_2(OH)_2 \cdot (OH)_2 (SO_3)_4O_2(OH)_2$ auszudrücken. — Bezüglich der weiteren Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Bull. Soc. Chim. Paris (3) **27**. 666—79. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Ernest A. Lewis, *Die Legierungen von Kupfer und Mangan.* Vf. hat Legierungen von verhältnismäfsig reinem, 97%ig. Mn mit reinem, elektrolytisch gewonnenem, 99,97%ig. Cu in den verschiedenartigsten Mengenverhältnissen dargestellt und bringt ausführliche, durch Tabellen und Abbildungen erläuterte Angaben über Struktur u. Festigkeit, sowie über D.D. und FF. dieser Legierungen. — Den F. von 97%ig. Mn hat Vf. bei 1280° liegend gefunden, der F. von chemisch reinem Mn mufs hiernach bei ca. 1300° liegen, während man bisher 1900° als F. des Mn betrachtet hat. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 842—44. 30/6. [28/5.*].) HENLE.

Max Gröger, *Über das gelbe Kupferoxydul.* Dem gelben Nd., den Cu_2Cl_2 mit NaOH giebt, wird die Formel $4CuO + H_2O$ zugeschrieben. Diese Formel ist aus einer einzigen, von MITSCHERLICH (J. pr. Chem. **19**. 450) gemachten Angabe über den H_2O-Gehalt des getrockneten Nd. abgeleitet. Da die sonstigen Angaben über diese Verb. sich mehrfach widersprechen, hat Vf. dieselbe von neuem untersucht. Zunächst wurde fein geriebenes Cu_2Cl_2 mit überschüssiger NaOH u. Seignettesalzlsg. geschüttelt. (Das Natriumkaliumtartrat löst das bei der Oxydation des Cuprochlorids sich bildende basische Cuprichlorid $3CuO \cdot CuCl_2 \cdot 4H_2O$ zu einer komplexen Verb.) Der so erhaltene Nd. ist immer stark chlorhaltig, wahrscheinlich, weil das Cu_2Cl_2 in fester Form durch Cu_2O eingehüllt u. der weiteren Einw. von NaOH entzogen wird. Chlorfreier Nd. konnte auf folgende Weise erhalten werden: 10 g reines, trockenes Cu_2Cl_2 u. 50 g reines NaCl, in 250 ccm ausgekochten, k. W. gel., wurden in eine Lsg. von 10 g NaOH u. 10 g Seignettesalz in 150 ccm W. unter kräftigem Schwenken eintropfen gelassen u. die Mischung andauernd geschüttelt. Nach dem Absetzen des rein orangegelben Nd. wurde die klare Lsg. abgehebert, der Kolben mit einer Lsg. von 3 g Seignettesalz u. ausgekochtem, k. W. gefüllt u. das Auswaschen mit Seignettesalzlsg. so lange fortgesetzt, bis das Dekantat kein NaCl mehr enthielt. Dann wurde in gleicher Weise durch ausgekochtes k. W. das Seignettesalz ausgewaschen. Der Nd. wurde dann gesammelt, auf Thon gestrichen u. an der Luft getrocknet. In drei

Verss. enthaltene Ndd. enthielten: H_2O 2,54, 1,38, 0,95%, Cu 85,05, 86,95, 87,46%. Unter dem Mikroskop zeigt die Verb., wie auch MITSCHERLICH angiebt, keine Spur von Krystallisation. Der lufttrockene Nd. von Vers. 1 verlor über konz. H_2SO_4 0,51%, im Wasserbad-Trockenschrank noch 0,18%, bei Glühen nochmals 1,84%. Dieses Verhalten, sowie das Verhalten beim Auswaschen zeigen den kolloidalen Charakter der Verb., die demnach nicht als wahres Cuprohydroxyd, sondern als wasserhaltiges amorphes Cuprooxyd anzusehen ist. Das gelbe Kupferoxydul bleibt in trockenem Zustande an der Luft unverändert, ist aber auch noch feucht, entgegen den bisherigen Angaben, nicht leicht oxydierbar. Das rote, krystallinische, durch Dextrose aus FEHLING'scher Lsg. gefällte Cu_2O geht bei der Einw. von verd. NaOH u. Luft ebenfalls, aber weit langsamer als das gelbe amorphe, in schwarzes Kupferoxydhydrat über. Gelbes u. rotes Cu_2O sind in ihrem Verhalten dem gelben u. roten HgO vergleichbar. (Z. anorg. Ch **31**. 326—30. 30/6. [10/3.] Chem. Lab. der Staatsgewerbeschule Wien.) ALEXANDER.

Edgar F. Smith und **Franz F. Exner**, *Vanadicophosphorwolframsaures Ammonium*. Vff. haben größere Mengen von Wolframit untersucht, um zu ermitteln, ob sich in der Wolframsäure kleine Mengen fremder Substanzen auffinden lassen, durch welche die unbefriedigenden Resultate bei den Atomgewichtsbestimmungen des Wolframs veranlaſst werden. Diese Unterss. sind noch nicht beendet.

Bei der Darst. von Ammoniumparawolframat aus Wolframit werden dunkel gefärbte Mutterlaugen erhalten, aus denen glänzend schwarze, lange Oktaëder isoliert werden konnten. Zunächst konnten in denselben NH_3, H_2O u. WO_3, sowie Spuren von Fe und Mn nachgewiesen werden. Von p- und m-wolframsaurem Ammonium unterscheidet sich die Verb. in mehrfacher Beziehung. Aus den wss. Lsgg. des m-, sowie des p-wolframsauren Ammoniums wird WO_3 durch $CaCO_3$ vollständig ausgefällt, während die Lsg. der schwarzen Oktaëder vollkommen unverändert bleibt. Die genannten Salze geben beim Kochen mit SS. Wolframsäure, aus den schwarzen Oktaëdern konnte weder durch sechsstündiges Kochen mit konz. HCl, noch durch weiteres dreistündiges Kochen mit Königswasser Wolframsäure abgeschieden werden. Beim Kochen mit NH_3 bleibt die Verb. ebenfalls unverändert. Als die schwarzen Krystalle geglüht, gepulvert und in einem Porzellanschiffchen im HCl-Strome erhitzt wurden, sammelte sich im Rohre eine grünlich-blaue Fl., und im vorgelegten W. konnte die Anwesenheit von Vd nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis ist deshalb besonders überraschend, weil die schwefelsaure Lsg. der durch $KHSO_4$ zersetzten schwarzen Verb. durch H_2S und SO_2 nicht in der für Vd charakteristischen Weise blau, sondern amethystrot gefärbt wird. Es zeigte sich, daſs an Stelle der charakteristischen Blaufärbung ebenfalls die amethystrote Färbung eintritt, wenn die wss. Lsg. von Ammoniumvanadat und Ammoniumwolframat mit etwas Ammoniumphosphat versetzt und dann mit reduzierenden Mitteln behandelt wird. Eine genaue Analyse der schwarzen Oktaëder gelang weder nach der von WOLCOTT GIBBS für die Salze komplexer anorganischer SS. angegebenen Methode, noch nach der von FRIEDHEIM für Vanadinwolframate angegebenen Modifikation derselben. Mit Hilfe einer später zu beschreibenden Methode wurden gefunden: $(NH_4)_2O$ 5,40, H_2O 11,85, WO_3 75,94, P_2O_5 0,99, V_2O_5 4,03, Fe_2O_3 1,19, MnO 0,04%. Beim Kochen von V_2O_5 mit Ammoniumphosphat und -wolframat wurden schwarz gefärbte Lsgg. erhalten, aus denen sich oktaëdrische Krystalle ausschieden, deren Zus. mit den aus den Mutterlaugen des p-Ammoniumwolframats erhaltenen Oktaëdern übereinstimmt, wenn der Gehalt an Fe_2O_3 und MnO als Verunreinigung angesehen wird. Diese Verb. ist demnach der Formel $(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot WO_3 \cdot xH_2O$ entsprechend zusammengesetzt und stellt als *vanadicophosphorwolframsaures Ammonium* einen Repräsentanten einer neuen Gruppe von Verbb. dar. An analog zusammengesetzten Verbb. müssen Vanado-

phosphorwolframate, Vanadoarsenwolframate, Vanadicovanadinwolframate etc. darstellbar sein. Dreizehn solcher Verbb. werden von ALLEN ROGERS beschrieben werden. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 573—78. Juni. [26/3.] JOHN HARRISON. Lab. of Chemistry Univ. of Pennsylvania.) ALEXANDER.

P. Melikoff und **P. Kasanetzky**, *Fluorvanadinverbindungen.* (Bull. Acad. St. Pétersb. [5] **15**. 257—69. — C. **1901**. II. 1148.) LUTZ.

Organische Chemie.

A. Werner, *Über Haupt- und Nebenvalenzen und über die Konstitution der Ammoniumverbindungen.* Der Entwicklungsgang der Strukturformeln bis zur Einführung der Koordinationsformeln ist dadurch gekennzeichnet, dafs eine stetige Vervollkommnung der Formeln in bezug auf räumliche Ausgestaltung stattgefunden hat, und dafs mit fortschreitender Entw. die Bedeutung derjenigen Atome immer gröfser geworden ist, die sich durch die Eigenschaft auszeichnen, als Kernatome der Moleküle zu wirken. Mit dieser Ausgestaltung der Strukturformeln mufste aber die diesen Kernatomen zugeschriebene Zahl der einzelnen Valenzen erhöht und somit auch die Lehre von der Valenz der Atome erweitert werden. Beim Übergang von der konstanten zur wechselnden Valenz fafste man die Kräfteeinheiten, die man den Atomen zuerteilte, als von gleicher Art auf wie die an den Atomen bereits vorhandenen. Die für die Erklärung der Koordinationsformeln notwendigen, zu den Valenzen hinzutretenden neuen Affinitätswirkungen sind jedoch bestimmt davon verschieden, so dafs man beim Gebrauch dieser Formeln zwei Arten von Valenzen auseinanderzuhalten hat, die sich zwar prinzipiell nicht voneinander unterscheiden, die aber verschiedenen Energieinhalt besitzen; Vf. bezeichnet sie als *Hauptvalenzen* (gleich den gewöhnlichen Valenzen) u. *Neben-* oder *Pseudovalenzen* und versteht unter letzteren solche, die zur Erklärung von Molekülverbb. angenommen werden. Ganz allgemein definiert Vf. die Hauptvalenzen als solche, welche befähigt sind, einfache oder zusammengesetzte Radikale miteinander zu verbinden, die entweder als selbständige Ionen auftreten können, oder deren chemisches Bindevermögen mit demjenigen solcher Radikale äquivalent ist; Nebenvalenzen entsprechen dagegen denjenigen Affinitätswirkungen, die solche Radikale aneinander zu ketten vermögen, die weder als selbständige Ionen wirken, noch mit Radikalen, die als Ionen auftreten, äquivalent sein können. Durch Hauptvalenzen können danach verbunden werden —Cl, —Na, $—NO_2$, $—CH_3$ etc., durch Nebenvalenzen $—OH_2$, $—NH_3$, —KCl, $—CrCl_3$ etc.

Für die als Nebenvalenzen bezeichneten Supplementärvalenzen sind in letzter Zeit verschiedene Bezeichnungen — Komplexvalenz von v. BAEYER, Kryptovalenz von BÜLOW, Neutralvalenz von SPIEGEL — vorgeschlagen worden, doch hat Vf. eine Anlehnung an diese aus näher angegebenen Gründen vermieden.

Bezüglich der Zahl der Hauptvalenzen, die an einem Atom zur Wirkung kommen können, weifs man, dafs sie nicht unveränderlich ist, sondern von der Natur der sich verbindenden Elemente abhängt. Dem Auftreten hoher Wertigkeitszahlen werden die Verhältnisse dann am günstigsten sein, wenn von den Atomen oder Radikalen, die zu einer Verb. zusammentreten, die gleichartigen sich nur schwach oder überhaupt nicht zu binden vermögen.

Die Nebenvalenzen ketten durch atomare Bindungen Radikale miteinander, die mit ihresgleichen keine stabilen Bindungen eingehen; sie können an den Atomen in grofser Zahl auftreten, und zwar um so mehr, als die geringen Affinitätsbeträge, die zur B. von Pseudovalenzen erforderlich sind, sich in den Atomen viel eher vorfinden werden, als die zur B. von Hauptvalenzen notwendigen grofsen. Die Möglichkeit

einer Vereinigung einer Anzahl von Nebenvalenzen zu einer Hauptvalenz ist dabei zwar nicht ausgeschlossen, sie wird aber in der Regel darum nicht zustandekommen, weil die Wirkungen der Nebenvalenzen an bestimmte Stellen der Atomoberfläche oder an bestimmte Entfernungen voneinander gebunden sein werden. Die Zahl der Nebenvalenzen kann aber auch nicht beliebig grofs sein; aus der Betrachtung der Konstitution zahlreicher Molekülverbb. ergiebt sich, dafs die Maximalzahl der Nebenvalenzen in der Regel auch der maximalen Koordinationszahl gleichkommt.

Da die Natur der Nebenvalenzen mit derjenigen der Hauptvalenzen im grofsen und ganzen übereinstimmt, so ist es nicht überraschend, wenn erstere nur durch ganz bestimmte Radikale abgesättigt werden; in einzelnen Fällen wird somit, trotz der mit Hilfe anderer Radikale nachweisbaren Nebenvalenzen, die Bildung von Additionsverbb. überhaupt nicht oder aber nicht bis zur Maximalgrenze erfolgen. Eine Übersicht über die in bezug auf Nebenvalenzen nicht völlig gesättigten („koordinativ ungesättigten") Verbb. erscheint aber noch nicht möglich, und deshalb läfst sich auch der Begriff der wechselnden Nebenvalenz nicht in feste Form fassen.

An der Hand der das Sättigungsvermögen der Atome charakterisierenden Zahlenbegriffe, der Valenzzahl, Koordinations- u. Nebenvalenzzahl, diskutiert Vf. dann eingehend die Konstitution der Ammoniumverbb., wobei er das Hauptgewicht auf denjenigen Teil der Entw. legt, welcher den Dualismus im chemischen Charakter der Ammoniumverbb. hervorheben soll, der sich in der Fähigkeit der Ammoniumverbb., entweder als Aminadditionsprodd. an SS. oder W. (Hydroniumformen) oder als wirkliche Ammoniumverbb. (Carboniumformen) zu wirken, offenbart. Das Ergebnis seiner Betrachtungen, die sich im Auszuge nur schlecht wiedergeben lassen, fafst Vf. dahin zusammen, dafs auf Grund der Nebenvalenzformel der Ammoniumsalze (die B. z. B. von Chlorammonium erfolgt danach durch gegenseitige Absättigung der am Stickstoff des NH_3 und am Wasserstoff des HCl vorhandenen Nebenvalenzen:

$$H_3N + HCl = H_3N\text{——}H\cdot Cl,$$

wobei die punktierte Linie die Nebenvalenzbindung andeutet) ein inniger Zusammenhang zwischen zahlreichen Thatsachen nachgewiesen werden kann, der auf anderer Grundlage keine einheitliche Darst. findet. Vf. ist daher der Ansicht, dafs die Lehre von der Konstitution der Ammoniumverbb. und die Theorie der anderen ammoniumähnlichen organischen Radikale demgemäfs umzuformen seien. (Liebig's Ann. 322. 261—96. 28/6. [10/2.].) Hellr.

A. Werner, *Über die Konstitution der Oxoniumsalze.* Von einer ähnlichen Grundannahme aus, wie Vf. es für die Ammoniumverbb. durchgeführt hat (s. vorstehendes Ref.), erörtert er nun auch die Konstitution der Oxoniumsalze, als deren anorganische Repräsentanten die Hydrate anzusehen sind. Er nimmt an, dafs der Sauerstoff in denjenigen Verbb., in welcher er zweiwertig wirkt, noch eine ungesättigte Nebenvalenz besitzt, deren Absättigung in mannigfaltiger Weise erfolgen kann. Zu erwarten sind folgende zwei, den Hydronium- und Carboniumformen entsprechende Typen:

$$\overset{R}{\underset{R}{>}}O + H\cdot X = \overset{R}{\underset{R}{>}}O\text{——}H\cdot X \quad \text{und}$$

$$\overset{R}{\underset{R}{>}}O + R_1\cdot X = \overset{R}{\underset{R}{>}}O\cdots\cdots R_1\cdot)X;$$

in letzterem Falle ist X im Radikal R_1 nicht direkt an das Atom gebunden, an das der Sauerstoff getreten ist. Durch Ersatz von Wasserstoff in der ersten Gleichung durch Metall (Me) ergiebt sich eine Bildungsgleichung für anorganische Oxoniumsalze:

$$\overset{R}{\underset{R}{>}}O + Me\cdot X = \overset{R}{\underset{R}{>}}O\cdots\cdots Me\cdot X.$$

Diese werden als Anlagerungsverbb. von sauerstoffhaltigen Molekülen an Metallsalze, entstanden ohne Funktionsänderung der negativen Reste in Erscheinung treten, während durch Ersatz von R_1 durch Me in der zweiten Gleichung der Bildungsvorgang solcher Oxoniumsalze dargestellt wird, der mit einem Funktionswechsel negativer Reste verbunden ist. An der Hand neuen experimentellen Materials erörtert Vf. nun eingehend diese Konstitutionsformeln der Oxoniumsalze.

Wenn man die Additionsverbb. von SS. an Sauerstoffverbb. durch Annahme vierwertigen Sauerstoffs erklärt, so wird mit der Anlagerung eines Moleküls $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}{>}O$ an HX Sättigung erreicht sein, eine weitere Anlagerung ist dann nicht mehr zu erwarten; ist jedoch die Nebenvalenzformel $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}{>}O \cdots\cdots H \cdot X$ zutreffend, so wird der Wasserstoff von HX, da er auch mehr als eine Nebenvalenz bethätigen kann, in bestimmten Fällen auch mehr als 1 Mol. der Sauerstoffverb. addieren. Diese Forderung der neuen Oxoniumtheorie wird durch das Verhalten des Pyrons bestätigt, das sich mit Platinchlorid zu einem gut krystallisierten *Pyronchloroplatinat*, $PtCl_6H_2(C_5H_4O_2)_4$, vereinigt, strukturchemisch ist dies wie nachstehend zu schreiben:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{OH_4C_5O}{OH_4C_5O}{>}H \cdot PtCl_6 \cdot H{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_5H_4O}{OC_5H_4O}.$$

Wenn der Wasserstoff der SS. Pyron und Pyronderivate addieren kann, so mufs erwartet werden, dafs auch die Metallatome bestimmter Metallsalze diese Eigentümlichkeit zeigen werden. Auch dies hat sich bestätigen lassen, denn Dimethylpyron liefert, mit gesättigter, wss. Kupferchloridlsg. *Dimethylpyronkupferchlorid* der Zus. $Cl_2Cu \cdot C_7H_8O_2$; ähnliche Additionsprodd. entstehen auch mit Kobaltchlorid, $ZnCl_2$ und besonders Quecksilberchlorid. Xanthone u. andere Sauerstoffverbb. sind ebenfalls im stande, solche Additionsprodd. zu bilden, auch Phenanthrenchinon giebt mit $ZnCl_2$, $HgCl_2$ und $HgCy_2$ gut charakterisierte Additionsprodd.

Wie grofs nun die Zahl der an ein Wasserstoff- oder Metallatom sich addierenden Moleküle einer Sauerstoffverb. ist, wird sowohl von der Natur der Sauerstoffverb., als derjenigen des Metallsalzes abhängen. Die gröfste Zahl beobachtete Vf. bis jetzt bei einer Gruppe von Harnstoffmetallsalzen, deren Unters. dazu führte, auch die Harnstoffsalze als Oxoniumsalze, $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2N}{H_2N}{>}C : O \cdots\cdots H \cdot X$, aufzufassen. Diese von Sell entdeckte Verbindungsreihe ist völlig analog dem violetten Chromchloridhydrat konstituiert, sie enthält aber an Stelle der sechs Wassermoleküle ebenso viele Harnstoffmoleküle: $[Cr(OCN_2H_4)_6]X_3$, die durch den Sauerstoff an Chrom gebunden erscheinen. Sie wird durch Einw. von Chromylchlorid auf Harnstoff gewonnen; die Rk. verläuft unter starker Erhitzung u. heftiger Gasentw.; das Einwirkungsprod. ist ein dunkelgrüner Teig, aus dem W. ein grünes Pulver der Zus. $[Cr(OCN_2H_4)_6](Cr_2O_7)Cl + H_2O$ ausfällt. Aus diesem wurde durch Verreiben mit Bleichlorid u. gelindes Erwärmen im Wasserbade das *Hexaharnstoffchromochlorid*, $[Cr(OCN_2H_4)_6]Cl_3 + 3H_2O$, hellgrüne Nadeln oder (aus stark verd. Lsg.) gut ausgebildete Krystalle des monosymmetrischen Systems, F. gegen 155° (Gasentw.), erhalten, das als Ausgangsmaterial für die Unters. diente. Die einfachen Chromharnstoffverbb. (Bromid, Jodid, Rhodanid, Nitrit, Cyanid, Permanganat, Chloridsulfat, Bisulfat), die alle ll. in W. sind, sowie auch die Doppelsalze sind sehr krystallisationsfähig. Die den Salzen zu Grunde liegende freie Base $[Cr(OCN_2H_4)_6](OH)_3$ fällt als amorpher, hellblauer Nd., wenn man die konz. Lsg. des Chlorids mit NaOH u. viel A. versetzt; sie ist luftbeständig, unl. in W. und liefert mit starken SS. die entsprechenden Salze. Mit schwachen SS. bildet sie keine Salze; man kann aber, ausgehend vom Chlorid, mit den Alkalisalzen ganz schwacher SS. die Umsetzung erzielen; man erhält so das *Rhodanid*, $[Cr(OCN_2H_4)_6](SCN)_3$, u. mittels KCN das sehr unbeständige *Cyanid*, $[Cr(OCN_2H_4)_6]\cdot$

$Cy_3 + 5^1/_2 H_2O$. Beide Salze gehen leicht in Doppelsalze über, ersteres liefert *hexarhodanotochromisaures Hexaharnstoffchrom*, $Cr(OCN_2H_4)_6Cr(SCN)_6$, letzteres *hexacyanochromisaures Hexaharnstoffchrom*, $Cr(OCN_2H_4)_6CrCy_6$; dieses existiert in zwei isomeren Modifikationen, einer gelben und einer grünen, die nur im Wassergehalte verschieden sind. Die gelbe Modifikation scheidet sich bei mehrtägigem Stehen aus der Lsg. des Cyanids aus und enthält 7 Mol. H_2O, die grüne wird durch Einw. von Chromicyankalium auf Chromharnstoffchlorid gewonnen u. enthält nur 6 Mol. H_2O. Von den dargestellten Salzen ist noch das Permanganat bemerkenswert $[Cr(OCN_2H_4)_6](MnO_4)_3$, denn es gelang, ausgehend von dieser Verb., einen Körper zu gewinnen, der, weil er aus zwei Atomgruppierungen von komplementärer Farbe besteht, völlig farblos ist. Auch die Darst. eines Polysulfids gelang, und mit Tetranitritodiaminkobaltammon liefsen sich zwei schöne Doppelsalze $[Cr(OCN_2H_4)_6]\cdot[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]_3 + 3H_2O$ u. $[Cr(OCN_2H_4)_6][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]_2Cl + 3H_2O$ erhalten. Zur Bestimmung der Anzahl der in wss. Lsg. enthaltenen Ionen wurde die Leitfähigkeit einiger Salze in vier verschiedene Verdünnungen bestimmt; die erhaltenen Werte zeigen völlige Analogie mit den vierionigen Luteokobaltsalzen, nur das fünfionige Sulfat, $[Cr(OCN_2H_4)_6]_2(SO_4)_3 + 10H_2O$, wies eine höhere Leitfähigkeit auf, als analoge Luteokobaltsalze.

Verss., die Chromharnstoffsalze abzubauen, d. h. den Austritt eines oder mehrerer Moleküle Harnstoff aus ihnen zu bewirken, führten zu keinem positiven Ergebnis.

Der B. der Harnstoffchromsalze entspricht diejenige des blauen Chromchloridhydrats, $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$. Für das grüne Chromchloridhydrat, $CrCl_3 + 4H_2O$, hat Vf. gemeinschaftlich mit Gubser gezeigt, dafs es $Cl(H_2O)_4CrCl_2$ zu schreiben ist, u. dafs durch Eintritt zweier weiterer Wassermoleküle zwei Chloratome, die in der ursprünglichen Verb. nicht als Ionen wirken, dadurch diese Eigenschaft erlangen:

$$Cl(H_2O)_4CrCl_2 + 2H_2O = Cl(H_2O)_4Cr{<}^{OH_2}_{OH_2}\Big\}\,Cl_2.$$

Ganz dasselbe Verhalten zeigt auch das *Chrombromid;* in seinem grünen Hydrat (dargestellt nach der Methode von Recoura, C. r. d. l'Acad. des sciences **110**. 1029) ist nur ein Bromatom direkt ionisierbar, während im blauen alle drei sofort in der Kälte durch $AgNO_3$ ausgefällt werden. Die Konstitutionsformeln der isomeren Chrombromidhydrate sind also folgendermafsen zu schreiben: grünes Hydrat $[Br_2Cr\cdot(OH_2)_4]Br + 2$aq., blaues Hydrat *(Hexaquochrombromid)*, $[Cr(OH_2)_6]Br_3$. Beim Übergange des grünen Hydrats in das blaue spielt sich somit folgender Bildungsprozefs eines Oxoniumsalzes ab:

$$Br(H_2O)_4CrBr_2 + 2OH_2 = Br(H_2O)_4Cr{<}^{OH_2Br}_{OH_2Br},$$

d. h. durch die Wasseraddition werden die Bromatome von ihren ursprünglichen Bindungsorten am Chromatom weggedrängt und erlangen dadurch die Fähigkeit, als Ionen zu wirken.

Gleich dem Chromchloridhydrat giebt auch das grüne Chrombromidhydrat beim Eintragen in eine gesättigte, warme Lsg. von Tetranitritodiaminkobaltammonium ein grünes, sich mit der Zeit zersetzendes Doppelsalz, das *tetranitritodiaminkobaltsaure Dibromtetraquochrom*, $[Br_2Cr(OH_2)_4][(O_2N)_4Co(NH_3)_2] + 2$aq., und mit Rubidiumbromid ein rotes (bräunlichviolettes) Doppelsalz $\left[Cr{}^{Br_5}_{OH_2}\right]Rb_2$.

Der Hydratationsvorgang bei den Metallsalzen ist somit vollkommen vergleichbar mit der B. von Alkylammoniumverbb. aus Kohlenstoffhalogenverbb.; es ist deshalb zu erwarten, dafs Rkk., die der B. von Alkylammoniumsalzen entsprechen, sich auch bei organischen Sauerstoffverbb. werden nachweisen lassen. Das ist in der That der Fall, und die B. der „quaternären Carboxoniumsalze“ beruht auf diesem

Vorgange. Um nun die Natur der Carboxoniumsalze möglichst klar zu legen, hat sich Vf. zunächst mit der Frage beschäftigt, welche Säurereste infolge ihrer Beweglichkeit die intramolekulare Nebenvalenzbindung, die für das Zustandekommen des Oxoniumsalztypus notwendig ist, ermöglichen. Er hat deshalb die Salzbildung an Pseudoxoniumbasen studiert und ist dabei auf die merkwürdige Thatsache gestofsen, dafs es zweierlei Oxoniumsalze giebt; die Schwierigkeiten, die sich der Klarlegung der Isomerie dieser Salze entgegenstellen, konnten bis jetzt nicht völlig überwunden werden.

Während die früher beschriebenen Carboxoniumsalze durch Natriumsulfit entweder nicht angegriffen oder aber reduziert wurden, hat Vf. in den Salzen einer Didinaphtoxanthoxoniumreihe Verbb. aufgefunden, die sich gegen $NaHSO_3$ wie quaternäre Ammoniumbasen verhalten, d. h. in farblose Sulfonsäuren übergehen. Diese Didinaphtoxanthoxoniumsalze entstehen durch Oxydation des *Chloral-β-dinaphtylenoxyds* (I.); oxydiert man es z. B. in Eisessiglsg. mittels Braunstein und HCl, so scheidet sich das *Oxoniumchlorid* (II.) als braunrotes, krystallinisches Salz aus. Mit den AA.

I. $CCl_3\cdot CH<{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$ II. $Cl\left(O<{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>C-C<{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O\right)Cl$

liefert dieses Salz schon in der Kälte gut krystallisierende, farblose Alkoholate (Methylat F. 158°, Äthylat F. 147°), die durch Zn-Staub und Eg. zu *Didinaphtoxanthylen* (III.), weifse Nädelchen oder Blättchen (aus Bzl.), die sich an der Luft schwach rosa färben und bei 270° anfangen sich zu zersetzen, ohne indessen bei 300° geschmolzen zu sein, reduziert werden.

III. $O<{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>C : C<{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$

IV. $O<{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>C(SO_3Na)-(NaSO_3)C<{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$

Durch Addition von Halogenen etc. an Didinaphtoxanthylen bilden sich die Carboxoniumsalze zurück. Werden diese in $NaHSO_3$-Lsg. eingetragen, so verwandeln sie sich sofort in das weifse, aus W. gut krystallisierende Natriumsalz der *Didinaphtoxanthyldisulfonsäure* (IV.). Durch Mineralsäuren kann man darin einen oder auch beide Sulfonsäurereste durch andere Säurereste unter B. gefärbter Salze ersetzen. Erhitzt man die farblosen disulfonsauren Salze, so werden sie braunrot, durch Umkrystallisieren aus W. oder in Berührung mit der Sulfitlsg. kann man sie jedoch wieder farblos erhalten; welcher Art die hierbei eintretende Umwandlung ist, hat bis jetzt nicht festgestellt werden können. (LIEBIG's Ann. **322**. 296—351. 28/6. [10/2.].) HELLE.

J. **Minguin**, *Krystallographische Konstanten der Bromderivate des Benzylidenund Benzylcamphers. Brombenzylidencampher*, $C_{17}H_{19}OBr$, orthorhombische Prismen, Prismenwinkel 118° 13′, a : b : c = 0,594 94 : 1 : 0,3994. — *Brombenzylcampher* (I.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 79; C. **1901**. II. 418), orthorhombische Prismen, Prismenwinkel 93° 10′, a : b : c = 0,9462 : 1 : 0,8846. — *o-Brombenzylidencampher* vom F. 105° (II.) (l. c.), monokline Prismen, Prismenwinkel 92° 30′, β = 101° 28′,

I. $C_8H_{14}<{}^{CH\cdot CHBr\cdot C_6H_5}_{CO}$ II. $C_8H_{14}<{}^{C : CH\cdot C_6H_4Br}_{CO}$

a : b : c = 0,976 79 : 1 : 0,5585. — *p-Brombenzylidencampher* vom F. 130° (II.) (l. c.), orthorhombische Prismen, Prismenwinkel 102° 12′, a : b : c = 0,8068 : 1 : 1,455. — Bei keiner dieser Verbb. wurden hemiëdrische Flächen beobachtet; ihre innere Struktur ist deutlich dissymmetrisch. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 679—81. 5/7.) DÜSTERB.

J. **Minguin**, *Krystallographische Bestimmungen des Methylcamphocarbonsäure-*

methyl- und -äthylesters, des Methylesters des Camphersäuremononitrils und seines Isomeren, des Methylcampherimids. (Vgl. MINGUIN und WOHLGEMUTH, Z. Krystall. **26.** 328; C. **96.** II. 342.) *Methylcamphocarbonsäuremethylester* (C. r. d. l'Acad. des sciences **112.** 1369; C. **91.** II. 303), monokline Prismen, Prismenwinkel 114° 30′, $\beta = 115°$, a : b : c = 0,706 86 : 1 : 0,6142. — *Methycamphocarbonsäureäthylester* (l. c.), orthorhombische Prismen, Prismenwinkel 97° 10′, a : b : c = 0,882 13 : 1 : 0,600 63, keine hemiëdrischen Flächen. — *Methylester des Camphersäuremononitrils* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17.** 582; C. **97.** II. 303), orthorhombische Prismen, Prismenwinkel 115°, a : b : c = 0,637 07 : 1 : 0,336 36. — Das isomere *Methylcampherimid* bildet kleine Prismen, die einem klinometrischen System anzugehören scheinen, sich jedenfalls in ihrer Krystallform vom isomeren Methylester des Camphersäuremononitrils wesentlich unterscheiden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27.** 681—83. 5/7.) DÜSTERB.

J. Minguin, *Beitrag zur Kenntnis der Borneole und ihrer Ester. Ihre krystallographische Untersuchung. Krystallographische Untersuchung der Chloral- und Bromalbornylate.* Über einen Teil der Arbeit, der die Gewinnung der verschiedenen Borneole und die krystallographische Unters. der Bornylsuccinate behandelt, ist bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **123.** 1296; **124.** 86; C. **97.** I. 289 u. 417) referiert worden. Nachzutragen ist folgendes: *Saures Phtalat des α-Rechtsborneols*, orthorhombische Prismen, Prismenwinkel 99°, a : b : c = 0,856 05 : 1 : 2,3407. — Das *saure Phtalat des α-Linksborneols* besitzt die gleiche Krystallform. Die Phtalate der verschiedenen Borneole sind, ebenso wie die Succinate unter einander isomorph. — Die verschiedenen *Bromalcampholate*, ebenso die verschiedenen *Chloralcampholate* sind je unter sich, aber nicht unter einander isomorph. *α-Rechts-* u. *-Linksbromalcampholat*, monokline Prismen, Prismenwinkel 81° 24′, $\beta = 96° 15'$, a : b : c = 1,1697 : 1 : 1,0600. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27.** 683—89. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Julius Schmidt, *Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitrosit.* Nach dem Vorgange von PILOTY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 219. 456; C. **98.** I. 609. 830) hat man bisher angenommen, daſs echte aliphatische Nitrosoverbb. sich nur dann bilden, wenn die NO-Gruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom treten kann. Der Vf. hat nun durch Anlagerung von N_2O_3 an Trimethyläthylen, $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_3$, eine Substanz $C_5H_{10}O_3N_2$ erhalten, welcher er die Formel $(CH_3)_2C(O \cdot NO) \cdot CH(CH_3) \cdot NO$ zuspricht. In diesem Körper läge demnach der erste Repräsentant der echten aliphatischen sekundären Nitrosoverbb. vor. Das Trimethyläthylennitrosit existiert, wohl infolge seines Charakters als Nitrosoverb., in zwei polymeren — einer blauen, monomolekularen und einer farblosen, dimolekularen — Modifikation und läſst sich durch verd. Alkali zu dem desmotrop-isomeren Oxim, $(CH_3)_2C(O \cdot NO) \cdot C(CH_3):N \cdot OH$, umlagern. — Diese Beobachtungen zeigen, daſs eine gewisse Analogie im Verh. der Ketone $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R'$, Nitroverbb. $R \cdot CH_2 \cdot NO_2$, und Nitrosokörper, $(R)(R')CH \cdot NO$, besteht. Alle diese Substanzen sind an sich indifferent, werden aber von Alkalien in die hydroxylhaltigen Isomeren: Enole, $R \cdot CH:C(OH) \cdot R'$, *i*-Nitroverbb. (Nitronsäuren), $R \cdot CH:NO \cdot OH$, und *i*-Nitrosokörper, $(R)(R')C:N \cdot OH$, umgelagert, welche nunmehr direkt Salze bilden. Während jedoch Ketone und Enole in freiem Zustande, bezw. in Lsgg. wechselseitig in einander übergehen, also beiderseits labil sind, ist von den Gruppierungen $\cdot CH_2 \cdot NO_2$ und $\cdot CH:NO \cdot OH$ die erstere stabil, die letztere labil, und sind die Komplexe $\cdot CH \cdot NO$ und $\cdot C:N \cdot OH$ beide stabil.

Zur Darstellung des Trimethyläthylennitrosits leitet man in eine auf 0° abgekühlte Mischung von 20 g Trimethyläthylen und 60 ccm Ä. langsam die (nicht getrockneten) Gase ein, die sich beim Erwärmen von 120 g arseniger S. mit 80 ccm Salpetersäure der D. 1,43 entwickeln, wobei die Temperatur nicht über +10° steigen soll. Die Rk. ist beendet, sobald der Geruch des Trimethyläthylens nahezu verschwunden ist.

und die Lsg. blaugrün gefärbt erscheint; ein Überschuſs der nitrosen Dämpfe oxydiert das Nitrosit zu der im folgenden Ref. beschriebenen Verb. $C_5H_{10}O_4N_2$. Die äther. Lsg. wird dann 10—12-mal mit W. gewaschen, wonach ihre Färbung rein blau ist, und nach dem Trocknen mit Na-Sulfat beim Verdampfen des Ä. ein rein blaues, leicht bewegliches, nicht unzers. destillierbares Öl (ca. 35 g) hinterbleibt, das sich im Vakuum innerhalb einiger Tage zum Bistrimethyläthylennitrosit (vgl. weiter unten) polymerisiert. Das feste Prod. wird mit Ä. gewaschen und dann kurze Zeit auf ca. 75° erwärmt, wobei es das monomolekulare Trimethyläthylennitrosit in reiner Form zurückliefert. Die blauen Lsgg. dieser Substanz enthalten, wie die kryoskopischen Bestimmungen zeigten, das monomolekulare Nitrosit in weitaus überwiegender, das dimolekulare Nitrosit in verschwindend geringer Menge. — Das tiefblaue, leicht flüchtige und zers. Öl geht am Licht bald in eine grüne Fl. über, die sich später unter Gasentw. entfärbt; es ist sll. in A., Ä., Bzl., Chlf., swl. in Lg. und unl. in W. Von k. konz. Schwefelsäure wird das Nitrosit stürmisch zers., und man erhält eine schmutzig braune, nach dem Übersättigen mit Alkali rotbraune Lsg. Beim Erwärmen mit Phenol + konz. Schwefelsäure resultiert eine dunkelrote Fl., die sich in W. mit violettroter Farbe l. und beim Übersättigen mit Alkali schmutzig grün wird. — Bei der Reduktion mit sauren Mitteln spaltet das Nitrosit leicht Ammoniak ab, was den Vf. unter anderem veranlaſst, den Komplex NO_2 in seiner Substanz nicht als Nitrogruppe, sondern als Salpetrigsäurerest, $\cdot O \cdot NO$, zu formulieren. — Zur Gewinnung des *Bistrimethyläthylennitrosits*, $(C_5H_{10}O_3N_2)_2$, bewahrt man das monomolekulare Nitrosit einige Tage in einem dunklen, mit Kali und Schwefelsäure beschickten Exsikkator auf, preſst die Krystalle dann auf Thon ab und wäscht sie mit Ä. So erhält man aus 80 g Nitrosit 15—20 g rein weiſser Nadeln. die, langsam erhitzt, bei 75—76° zu einer tiefblauen Fl. schm. und sich gegen 130° unter lebhafter Gasentw. zers.; wl. in k. Ä., AA., Eg., leichter in Aceton, Essigester, Bzl. und Äthylenbromid; die hellgelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen dunkel; Phenol und Schwefelsäure erzeugen eine grünrote, nach Zusatz von W. braunrote Lsg.; der entstandene Farbstoff ist in starkem Alkali mit brauner, in ganz verd. Alkali aber mit intensiv blauer Farbe l. — Die Dissociation des dimolekularen Nitrosits tritt beim Schmelzen und Lösen ein. Nimmt man das Bistrimethyläthylennitrosit in k. Bzl. oder Äthylenbromid auf, so bleibt die Fl. einige Minuten farblos, wird aber nach kurzer Zeit, momentan beim Erwärmen, blau; die Geschwindigkeit der Depolymerisation ist in Eg. und Chlf. gröſser als in Essigester und Aceton.

Die Umwandlung der beiden Modifikationen des Nitrosits in das isomere *Trimethyläthylenisonitrosit*, $(CH_3)_2C(O \cdot NO) \cdot C(CH_3):N \cdot OH$, durch Alkalien verläuft nicht glatt. Am besten schüttelt man 15 g des blauen Nitrosits mit 200 ccm n.-Kali bis zur Lsg. (10—20 Min.), entzieht dann der rotbraunen Fl. mit Ä. geringe Mengen eines farblosen Öles, giebt Eis hinzu, neutralisiert mit 200 ccm n.-Schwefelsäure, äthert aus, trocknet den Ä.-Extrakt mit Na-Sulfat und dunstet ein. Es hinterbleibt ein gelbes Öl (ca. 10 g), welches partiell zu Krystallen (3—4 g) erstarrt; der fl. bleibende, nicht unzers. destillierbare Anteil scheint im wesentlichen aus Isopropylnitrit zu bestehen. — Das Isonitrosit wird aus viel niedrig sd. Lg. in häufig zu moosartigen Aggregaten vereinigten Blättchen gewonnen; F. 125—126° unter Zers.; wl. in k. Lg.; zll. in W., sonst ll.; l. in S. und (mit gelber Farbe) in Alkalien. — Bei 20—30 Min. langem Kochen mit konz. Salzsäure spaltet sich die Isonitrosoverb. in Hydroxylamin und ein sehr intensiv riechendes, noch nicht näher untersuchtes Keton; nach dem Erwärmen mit Natronlauge enthält die Fl. Na-Nitrit. — Die Ggw. einer Hydroxylgruppe lieſs sich beweisen durch Darst. der *Benzoylverbindung*, $(CH_3)_2C(O \cdot NO) \cdot C(CH_3):N \cdot O \cdot COC_6H_5$ (Nadeln aus A.; F. 135—136°) und des *Phenylisocyanatderivats*, $(CH_3)_2C(O \cdot NO) \cdot C(CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln aus A., F. 151—152° unter Zers.; sll. in k. Ä., Aceton, Chlf., etwas l. in AA., Bzl.; swl. in Lg.; giebt beim Erwärmen mit Phenol +

Schwefelsäure eine dunkelrote Fl., die beim Verd. mit W. und Übersättigen mit Alkali fraisefarben wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2323—35. 12/7. [13/6.] Techn. Hochschule. Stuttgart.) STELZNER.

Julius Schmidt, *Polymerie beim Trimethyläthylennitrosat.* Durch Einw. von Salpetersäure, bezw. von N_2O_4 auf *Amylen (Trimethyläthylen)*, $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_3$, gewann GUTHRIE (LIEBIG's Ann. **116**. 248; **119**. 84) das „*Amylennitrosat*", $C_5H_{10}O_4N_2$; WALLACH (LIEBIG's Ann. **241**. 291), welcher diese Substanz später eingehend untersuchte, empfahl zu ihrer Darst. das Einleiten der nitrosen Gase aus $As_2O_3 + HNO_3$ in eine k. erhaltene Eg.-Lsg. des Amylens, bis die anfangs blau gefärbte Fl. grün geworden ist [d. h. bis die Oxydation des primär entstehenden Trimethyläthylennitrosits (vgl. das voranstehende Ref.) beendigt ist]. WALLACH hat gleichzeitig festgestellt, dafs das Amylnitrosat keine Nitrogruppe enthält, wie früher angenommen wurde [vergl. auch BILTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1528; C. **1902**. I. 1201. — Demnach verläuft die Einw. der Stickstoffoxyde auf Trimethyläthylen völlig anders als beim Tolan (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 619; C. **1901**. I. 834) und Stilben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3536; C. **1901**. II. 1309)] und stellte für die Verb. die Formeln $C_5H_{10}(NO)\cdot O\cdot NO_2$ u. $C_5H_9(:N\cdot OH)\cdot O\cdot NO_2$ auf, von welchen die erstere jetzt als richtig erkannt wurde, während die letztere dem Einwirkungsprod. verd. Alkalien auf das Nitrosat zuzusprechen ist, welches sich sehr leicht zers. und bisher noch nicht näher untersucht wurde. — Sättigt man eine intensiv gekühlte Lsg. von 20 g *Trimethyläthylen* in 60 ccm Ä. mit den sich beim Erhitzen von Bleinitrat entwickelnden Gasen, so färbt sich die Lsg. grün u. scheidet weifse Krystalle ab. Die 10—12-mal mit W. gewaschene und mit Na-Sulfat getrocknete äth. Lsg. hinterläfst beim Eindunsten das *Trimethyläthylennitrosat*, $C_5H_{10}O_4N_2$ (30—35 g), als blaugrüne, nicht unzers. destillierbare Fl. in annähernd reiner Form. Das Öl ist unl. in W., wl. in Lg., mit Ä., A., Aceton, Essigester u. Eg. jedoch in jedem Verhältnis mischbar; es zeigt die LIEBERMANN'sche Nitrosork., wird von Alkalien allmählich mit rotgelber Farbe gel. und ist monomolekular. — Die schon erwähnten Krystalle (2—6 g) sind dagegen das dimolekulare *Bistrimethyläthylennitrosat*, $(C_5H_{10}O_4N_2)_2$, welches WALLACH (l. c.) bereits als „Amylennitrosat" beschrieben hat. Würfelähnliche Krystalle, die bei 98—99° zu einer blaugrünen Fl. (B. des monomolekularen Nitrosats) schm. und sich alsbald zers.; wl. in Ä., A., Eg., leichter l. in Nitrobenzol, Bzl., Äthylenbromid, Chlf. und Aceton; liefert beim Erwärmen mit Phenol + konz. Schwefelsäure eine tiefdunkelrote Lsg., die beim Verd. mit W. und Übersättigen mit Alkali intensiv grün wird. Die farblosen k. Lsgg. des Bistrimethyläthylennitrosats beginnen bei ca. 30° sich blaugrün zu färben; bei 60° ist das Maximum der Färbung u. mithin auch der Dissociation in die monomolekulare Form erreicht; beim Erkalten werden die Lsgg. wieder fast farblos, um sich bei neuem Erwärmen wieder zu färben. Beim Abkühlen der Lsgg. auf gewöhnliche Temperatur erfolgt demnach, wie auch die Molekulargewichtsbestimmungen erkennen liefsen, wieder Polymerisation. — Die Thatsache, dafs man vom Trimethyläthylennitrosat einerseits u. vom Bistrimethyläthylennitrosat andererseits in Lösungen zu verschiedenen Gleichgewichtszuständen des Systems $2C_5H_{10}O_4N_2 \rightleftarrows (C_5H_{10}O_4N_2)_2$ gelangt, schliefst einen Widerspruch in sich, der vielleicht durch die Annahme zu beseitigen ist, dafs das aus Trimethyläthylen und N_2O_4 entstehende Nitrosat räumlich verschieden ist von dem sich durch Dissociation des Bisnitrosats bildenden; letzteres ist demzufolge wahrscheinlich als eine zur Polymerisation besonders geneigte unbegünstigte Konfiguration zu betrachten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2336—42. 12/7. [13/6.] Technische Hochschule. Stuttgart.)

STELZNER.

Berthold Wuth, *Über das Verhalten von Halogensilber zu organischen Amin-*

basen. Die Arbeit enthält die Ergebnisse von Löslichkeitsbestimmungen mit AgCl und AgBr in wss. Aminlsgg. Die gelöste Menge wurde durch Verdampfen eines bestimmten Volums der gesättigten Lsg. ermittelt. Es ergaben sich z. B. für die Löslichkeit in *Methylaminlösungen* von dem Titer *n* folgende Werte in Grammmolekülen im Liter bei 25°:

n	0,0200	0,0400	0,0740	0,0947	0,1950
AgCl	0,00030	37	424	447	481
AgBr	0,00026	34	395	418	45.

Für die Löslichkeit in *Äthylaminlösungen* wurden folgende Zahlen gefunden:

n	0,01272	0,03942	0,05512	0,06572	0,1030
AgCl	0,000114	156	235	312	824
AgBr	0,0000867	0,000137	193	258	711.

Aus den Ergebnissen liefs sich ferner der Schlufs ableiten, dafs sich in den Methylaminlsgg. Komplexe von der Zus. $(AgCl)_3 \cdot CH_3NH_2$, resp. $(AgBr)_3 \cdot CH_3NH_2$ bilden. In den Äthylaminlsgg. bestehen jedenfalls noch andere Komplexe, deren Zus. durch ein Verhältnis $\frac{\text{Mole AgCl}}{\text{Mole } CH_3 \cdot NH_2}$ ausgedrückt wird, das < 3 ist. — Durch Eingiefsen von Chlorsilberpyridinchlorhydrat in eine siedende Lsg. von KBr, resp. KJ wurden das weifse Brom-, resp. gelbliche Jodsilbersalz von der Zus. AgBr (resp. J) $[C_5H_5N \cdot HBr$ (resp. J$)]_2$ erhalten. Die Salze sind licht- u. luftbeständig.

Chlorsilberpiperidinchlorhydrat, $AgCl(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2$, entsteht wie das Pyridindoppelsalz und besitzt analoge Eigenschaften. Das Brom- und Jodsilbersalz werden durch Umsetzung des Silberchloridsalzes mit KBr, resp. KJ erhalten. Ersteres bildet weifse Blättchen, letzteres weifse Nadeln. Der Vf. stellt weitere Unterss. mit anderen organischen Aminbasen in Aussicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2415—20. 21/6. [12/7.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) Böttger.

Martin Freund und **Edmund Speyer**, *Über die Anwendung von Natriumamid als Kondensationsmittel.* Wie auch die Höchster Farbwerke in einer am 25. Mai ausgelegten Patentanmeldung mitteilen, erhält man bei der *Einwirkung von Na-Amid auf Aceton* das *Isophoron*, $(CH_3)_2C{<}{}^{CH_2 —— CO}_{CH_2 — C(CH_3)}{>}CH$, und zwar vollzieht sich die Rk., welche mit Na-Äthylat nur langsam erfolgt (Kerp, Müller, Liebig's Ann. **290**. 137; **299**. 211), in diesem Fall momentan unter heftiger NH_3-Entw. — Die Vff. trugen in 1 kg trockenes käufliches Aceton ca. 150 g fein gepulvertes Na-Amid unter Kühlung ein, fügten dann Eis hinzu u. destillierten mit Dampf. Hierbei gingen 750 g Aceton über, dann folgte ein gelbes, stark lichtbrechendes, nach Pfefferminze riechendes Öl, während eine zähflüssige M. (Kp_{18}. 190—215°) zurückblieb. Der Hauptanteil des gelben Öles (Kp_{16}. 90—115°) erwies sich als Isophoron (Kp_{16}. 110°); der Verlauf enthielt *Mesityloxyd*, der Nachlauf das sog. *Xyliton*. — Auch zur *Darstellung des Acetessigesters* ist das Na-Amid verwendbar. Trägt man in 250 g gut gekühlten Essigester ca. 50 g Na-Amid ein, so entweicht viel NH_3, und das Prod. erstarrt infolge Abscheidung von Na-Acetessigester. Ausbeute 14 g Acetessigester, neben 130 g zurückgewonnenem Essigester. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2321—22. 12/7. [21/6.] Chem. Lab. d. physikal. Vereins zu Frankfurt a. M.) Stelzner.

J. Houben u. **L. Kesselkaul**, *Synthesen von Carbonsäuren* (vgl. auch Zelinsky, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2687). Die Wanklyn'sche Synthese der Carbonsäuren, welche auf der Einw. von CO_2 auf Gemische von Zinkalkylen und Natrium beruht, giebt nur geringe Ausbeuten; bessere Resultate liefsen sich durch Umsetzung der Na-Derivate der Monoalkylacetylene mit CO_2 erzielen: Lagermark (Ber. Dtsch.

chem. Ges. **12**. 854) hat auf diesem Wege das Allylennatrium in Tetrolsäure, GLASER (LIEBIG's Ann. **154**. 162) das Phenylacetylennatrium in Phenylpropiolsäure übergeführt. — In ähnlicher Weise erhielt KEKULÉ Carbonsäuren (hauptsächlich der aromatischen Reihe) durch Einwirkenlassen von feuchtem CO_2 auf Gemische von Halogenkohlenwasserstoffen und Natrium. — Alle diese Verff. ließsen sich erheblich verbessern, als das Zink durch das weit reaktionsfähigere *Magnesium* ersetzt wurde. Die aus aliphatischen, aromatischen und cyklischen Halogenalkylen mit Magnesium hervorgehenden metallorganischen Verbindungen, die in Ä. ll. sind und als solche nicht isoliert zu werden brauchen, nehmen leicht CO_2 auf, und die so entstandenen Substanzen wandeln sich, bei der Zers. mit sehr verd. SS., in Carbonsäuren um. — Auf diesem Wege haben die Vff. die Essig-, Propion-, Benzoë- und Phenylessigsäure synthetisiert. — Zur Gewinnung von *Essigsäure* wurden 8,6 g blankes Magnesiumband mit 400 ccm absol. Ä. überschichtet und 50 g Jodmethyl hinzugegeben. Nach anfänglicher Ausscheidung weißer Flocken (Mg-Hydroxyd), die sich bald wieder l., begann eine lebhafte Rk.; der Kolben wurde, bis fast alles Metall gel. war, in Eiswasser gestellt, dann blieb das Gemisch, ohne weitere Kühlung, 12 Stdn. sich selbst überlassen, hierauf wurde 10 Stdn. trockenes CO_2 eingeleitet, bis sich der ausfallende, weiße, pulverige Nd. nicht mehr vermehrte. Alsdann wurde Eiswasser, später verd. Schwefelsäure hinzugegeben und ausgeäthert. Um die entstandene Essigsäure von etwas beigemengtem Jodmethyl zu befreien, wurden die äther. Auszüge mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt, das Na-Salz mit Schwefelsäure zerlegt und die organ. S. ausgeäthert. Ausbeute nur etwa 2 g, da die Essigsäure dem W. durch Ä. zu schwer zu entziehen ist. — Dagegen betrug die Ausbeute bei der analogen Synthese der *Propionsäure* aus 54 g Bromäthyl u. 11,7 g Mg ca. 50°/₀ der Theorie. — Ferner ließen sich aus 50 g Brombenzol u. 7,7 g Mg 16,1 g reiner *Benzoësäure* erhalten. — Die Ausbeute an *Phenylessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (Kp_{18}. 141,5—142°), aus 50 g Benzylbromid und 7 g Mg beträgt nur 10°/₀ der Theorie, sie erreicht aber ca. 60°/₀, wenn man die magnesiumorganische Verb. aus 50 g Benzylchlorid und 9,6 g Mg bereitet. Letztere Methode ist die bequemste, bisher bekannt gewordene Art der Darst. von Phenylessigsäure. — Bei der Verwendung von Benzylbromid leidet die Ausbeute infolge der gleichzeitigen B. größerer Mengen *Dibenzyl*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (F. 52°; Kp. 283—284°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2519—23. 12/7. [2/7.] Lab. d. Tech. Hochschule Aachen.) STELZNER.

B. Moritz und **C. Schneider**, *Über die Einwirkung organischer Säuren auf metallisches Antimon*. I. Für einen Teil der Angaben, die MORITZ an anderer Stelle gebracht hat (Chem.-Ztg. **26**. 401; C. **1902**. I. 1346) wird hier der experimentelle Beleg erbracht. Es wurde der Verbrauch an Sauerstoff bei der Behandlung von Antimon mit einer Lsg. von Citronensäure und Natriumcarbonat gemessen. Bei Abwesenheit von Sauerstoff erfolgt keine merkliche Auflösung. Für jedes Atom gelösten Antimons werden $1^1/_2$ Atome Sauerstoff aus der Luft aufgenommen. Werden organische Säuren mit Antimonpulver unter steigendem Zusatz von Natriumcarbonat bei Luftzutritt geschüttelt, so steigt die Menge des gelösten Antimons nur bis zu einem Maximum, welches erreicht wird, noch ehe die Menge des gelösten Antimons vermehrt und die des Natriumcarbonats der der S. äquivalent ist. Das Maximum des gelösten Antimons wird z. B. bei Versuchen mit Glykolsäure erreicht, wenn das Verhältnis der Moleküle S.: Natriumcarbonat: Sb_2O_3 = 1,01 : 0,094 : 0,090 ist. Es scheint, geht aber aus den Angaben der Vff. nicht sicher hervor, daß auch nach Erreichung der maximalen Antimonkonzentration der Lsg. die Oxydation des Antimons zunimmt, und daß ein Teil der gelösten Antimonverbindung krystallisiert ausfällt. Durch Eindampfen der mit Milchsäure erhaltenen Lsg. wurde ein Salz der empirischen Formel $SbONa_2(C_3H_5O_3)_3$ erhalten, während die Lsg. einen Überschuß von Milchsäure ent-

hält. Das Antimon wird unter den angegebenen Verhältnissen gelöst von Lsgg. von Glykolsäure, Milchsäure, α-Oxybuttersäure, Oxyisobuttersäure, Oxalsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure, während β-Oxybuttersäure, Malonsäure und Bernsteinsäure Antimon nicht merklich lösen. Von aromatischen Stoffen greifen Phenol, Benzoësäure und Salicylsäure Antimonpulver nicht an, während Gallussäure und Tannin mit Antimon schnell antimonhaltige Ndd. bilden. (Z. physik. Ch. **41**. 129—38. 8/7. Reval.) BODLÄNDER.

F. B. Dains, *Über die Darstellung und Reaktionen von Formamidinderivaten.* Das aus wasserfreier Blausäure und trockenem HCl-Gas in Bzl. entstehende *Blausäuresesquichlorid*, 2HCN·3HCl, haben GATTERMANN u. SCHNITZSPAHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1770; C. **98**. II. 427) als *salzsaures Dichlormethylformamidin*, HN: CH·NH·CHCl$_2$,HCl, erkannt. — Der Vf. hat auf diese Verb. primäre Amine einwirken lassen, in der Hoffnung, zu Derivaten des Triaminomethans, HN: CH·NH·CH(NH·R)$_2$, zu gelangen; die Rk. verlief jedoch so, dafs 1 Mol. Amidin und 2 Mol. Amin je 1 Mol. *Formamidin* und *symmetrisches Dialkylformamidin* ergaben:

HN: CH·NH·CHCl$_2$, HCl + R·NH$_2$ = HN: CH·NH·CH: N·R + 3HCl.
HN: CH·NH·CH: N·R + 3HCl + R·NH$_2$ =
HN: CH·NH$_2$, HCl + R·N: C·NH·R, HCl + HCl.

Dafs die Umsetzung sich in diesem Sinne vollzieht, beweist u. a. folgender Vers.: Erwärmt man das in Bzl. suspendierte Blausäuresesquichlorid mit dem Amin und zers. das sich abscheidende Gemenge salzsaurer Salze mit Natronlauge, so erhält man — falls überhaupt die gewünschte Umsetzung eingetreten ist — das substituierte Amidin fast immer in quantitativer Menge. — Die Ggw. des gleichzeitig entstandenen Formamidins verrät sich bei der Verseifung, welche Ammoniak und Ameisensäure liefert, und beim Schütteln der alkal. Fl. mit Benzoylchlorid, wodurch man, neben viel Benzamid, auch etwas *Dibenzoylformamidin*, C$_6$H$_5$·CO·N: CH·NH·COC$_6$H$_5$, vom F. 236° gewinnt, welch' letzteres aus Blausäuresesquichlorid, Benzoylchlorid und Natronlauge nicht darstellbar ist. — Die geschilderte Einw. der primären Amine auf das Blausäuresesquichlorid ist zugleich ein neuer Beweis für die GATTERMANN'sche Amidinformel; denn besäfse das Sesquichlorid der Blausäure die Konstitution (HN: CHCl)$_2$·HCl, so sollte es mit Aminen ausschliefslich disubstituierte Formamidine erzeugen:

(HN: CHCl)$_2$·HCl + 4NH$_2$·R = 2R·NH·CH: N·R + 2NH$_4$Cl + HCl.

Diphenylformamidin, C$_6$H$_5$·N: CH·NH·C$_6$H$_5$, durch einstündiges Erwärmen von salzsaurem Dichlormethylformamidin mit Anilin in Bzl. Lösen des sich abscheidenden Salzgemisches in W. und Zufügen von Alkalien erhalten. Die Base wird von sd. A. partiell zu Anilin und Formanilid verseift. — Chlorhydrat, C$_{13}$H$_{12}$N$_2$·HCl + 3H$_2$O, Krystalle aus W. — Durch Anwärmen von 2 Mol.-Gew. m-Nitranilin mit 3 Mol.-Gew. Pyridin und 1 Mol. Blausäuresesquichlorid in Bzl. erhält man, neben etwas m-Nitroformanilid, das *Di-m-nitrophenylformamidin*, NO$_2$·C$_6$H$_4$·N: CH·NH·C$_6$H$_4$·NO$_2$, vom F. 200°, welches von WALTHER bereits aus m-Nitranilin und Orthoameisensäureäthylester bereitet worden ist. — p-Nitranilin gab unter den gleichen Bedingungen nur wenig *Di-p-nitrophenylformamidin*, (F. 236°), und o-Nitranilin reagierte überhaupt nicht in dem erwarteten Sinne. — Dagegen war mittels p-Chloranilin leicht das *Di-p-chlorphenylformamidin*, Cl·C$_6$H$_4$·N: CH·NH·C$_6$H$_4$·Cl, erhältlich; Nadeln aus wenig Bzl.; F. 179°; wird von A. schon bei kurzem Stehen verseift. — Pikrat, C$_{13}$H$_{10}$N$_2$Cl$_2$·C$_6$H$_3$O$_7$N$_3$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 242° unter Zers. — o-, m- und p-Toluidin ergaben ohne Schwierigkeit die (bereits bekannten) *Ditolylformamidine*. — *Di-m-xylylformamidin*, (CH$_3$)$_2$C$_6$H$_3$·N: CH·NH·C$_6$H$_3$(CH$_3$)$_2$, aus m-Xylidin dargestellt; Nadeln aus Bzl.; F. 131°; wl. in konz. Salzsäure. — Chlor-

hydrat, $C_{17}H_{20}N_2 \cdot HCl$, aus der Bzl.-Lsg. der Base durch HCl-Gas gefällt; krystallin. Nd.; F. 243° unter Zers. — Das gelbe Pt-Salz, $(C_{17}H_{20}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, schm. bei 201° unter Zers. — Pikrat, $C_{17}H_{20}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 228°; swl. in A. — Das 4-Amino-5-nitro-1,2-xylol reagierte nicht mit Blausäuresesquichlorid, dagegen lieferte das *ps-Cumidin*, $(CH_3)_3^{2,4,5}C_6H_2(NH_2)^1$, das *Di-ps-Cumylformamidin*, $C_{19}H_{24}N_2$, zu 96% der Theorie. Nadeln aus Bzl.; F. 160°; ll. in h. Bzl., swl. in sd. Salzsäure. — Chlorhydrat, $C_{19}H_{24}N_2 \cdot HCl$, F. 236°; swl. in h. W. — Das mit α-Naphtylamin sich abscheidende Gemenge von Chlorhydraten schm. stets bei 228°; es ist in h. A. ll., spaltet dabei sehr leicht α-Formnaphtalid (F. 137°) ab; mit Natronlauge liefert es das schon bekannte *Di-α-naphtylformamidin*. — Mit β-Naphtylamin bildete sich analog das *Di-β-naphtylformamidin*, $C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Nadeln aus Bzl.; F. 186°; ll. — Auch durch Erwärmen äquimolekularer Mengen Orthoameisensäureester u. β-Naphtylamin war das gleiche Amidin unschwer erhältlich. — Während p-Aminophenol mit dem Sesquichlorid lediglich unter Abscheidung seines Chlorhydrats reagierte, liefsen sich mittels p-Phenetidin, sowie o- und p-Anisidin leicht die zugehörigen, schon bekannten Dialkoxyphenylformamidine bereiten. — Mit p-Aminoazobenzol wurde das *Di-p-benzolazodiphenylformamidin*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_5$, vom F. 190° gewonnen. — Phenylhydrazin setzt sich in Bzl. mit salzsaurem Dichlormethylformamidin unter lebhafter Wärmeentw. um; unter Abscheidung von salzsaurem Salz färbt sich die Lsg. dunkelrot, und es bilden sich Anilin und *Formazylwasserstoff (Benzolazoformaldehydrazon)*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Rote Krystalle; F. 116°; in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe l. Es ist demnach anzunehmen, dafs das primär entstandene Formamidinderivat durch das Phenylhydrazin zum Formazylwasserstoff oxydiert wurde, wobei sich das Phenylhydrazin selbst zu Anilin und Ammoniak reduzierte. Analog verläuft die Umsetzung des Orthoameisensäureesters mit Phenylhydrazin. — Sorgt man bei der Einw. des $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ auf $HN:CH \cdot NH \cdot CHCl_2$, HCl nicht dafür, dafs die Temperatur des Gemisches unterhalb 15° bleibt, so entsteht gleichzeitig in kleiner Menge eine Base (Ll. weifse Blättchen aus Ä. und Lg., die bei 114° zu einem roten Öl schm.), welche mit dem von WALTHER aus Diphenylformamidin und Phenylhydrazin in Bzl. gewonnenen *symmetrischen Phenylanilinoformamidin*, $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, identisch sein dürfte. — Aus o-Phenylendiamin und Blausäuresesquichlorid entstand *Benzimidazol*, $C_6H_4<^{NH}_{N}>CH$, zu 80% der Theorie. — Benzidin dagegen wurde lediglich in sein Chlorhydrat umgewandelt. — Mit sekundären und tertiären Aminen (Methylanilin, Diphenylamin, Pyridin) verlief die Kondensation so, dafs ebenfalls keine Formamidinderivate, sondern, unter Abspaltung von Blausäure, die Chlorhydrate der angewandten Basen entstanden.

Reaktionen der Formamidine. Die disubstituierten Formamidine, $R \cdot N:CH \cdot NH \cdot R$, sind weit weniger stabil, bezw. viel reaktionsfähiger als die analogen Verbb. $R \cdot N:C(R) \cdot NH \cdot R$, in welchen auch das H-Atom des Methanrestes substituiert ist. — Mit *Methylenderivaten*, $CH_2(X)(Y)$, setzen sich die symm. Diarylformamidine bei 150° in der Art um, dafs Arylaminomethylenabkömmlinge der in Rk. gebrachten Methylenderivate entstehen:

$$R \cdot NH \cdot CH:N \cdot R + H_2C(X)(Y) = R \cdot NH \cdot CH:C(X)(Y) + NH_2 \cdot R.$$

Enthielt das Methylenderivat Carboxalkylgruppen, wie z. B. der Acetessigester, so wirkt das Amin auch auf letztere ein, und man gewinnt Säureanilide:

$$R \cdot NH \cdot CH:N \cdot R + H_2C(X)(COOC_2H_5) = R \cdot NH \cdot CH:C(X) \cdot CO \cdot NH \cdot R + C_2H_5 \cdot OH.$$

Die Rk. zwischen den symmetrisch disubstituierten Formamidinen und den Methylenderivaten besteht in ihrer ersten Phase vermutlich in der B. von Additionsprodd., $(R \cdot NH)_2CH \cdot CH(X)(Y)$; sie wäre dann der Anlagerung von Methylenderivaten an

Carbodiimide zu vergleichen, welche W. TRAUBE und EYME (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3178; C. **1900**. I. 29) mittels Na-Äthylat erreicht haben. — Andererseits hat KNOEVENAGEL bereits nachgewiesen, daſs Alkylidenaniline, R·CH:N·R, mit Methylenderivaten unter Abspaltung von Amin und B. von Verbb. des Typus R·CH:C(X)(Y), reagieren. — Einen Teil der vom Vf. aus den Formamidinen bereiteten Aminomethylenderivate haben CLAISEN, WALTHER u. A. bereits mittels Orthoameisensäureester und Umsetzung der gewonnenen Oxymethylenderivate mit Aminen synthetisiert:

$$CH_2(X)(Y) + CH(OC_2H_5)_3 = (X)(Y)C:CH\cdot OC_2H_5 + 2C_2H_6O.$$
$$(X)(Y)C:CH\cdot OC_2H_5 + NH_2\cdot R = (X)(Y)C:CH\cdot NH\cdot R + C_2H_6O.$$

Anilinomethylenacetylaceton, $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(COCH_3)_2$, aus je 2 g Diphenylformamidin und Acetylaceton durch mehrstündiges Erhitzen auf 140—145°, neben Anilin, erhalten; F. 90°. — *p-Toluidinomethylenacetylaceton*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C(COCH_3)_2$, durch 6-stündiges Erhitzen der Komponenten auf 145° gewonnen; Nadeln aus A.; F. 140°. — *m-Xylidinomethylenacetylaceton*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH:C(COCH_3)_2$. Haarfeine Nadeln aus verd. A.; F. 146°; sll. — *Anilinomethylenbenzylcyanid*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CN)\cdot C_6H_5$, bildete sich beim Erhitzen gleicher Mengen Diphenylformanidin u. Benzylcyanid auf 140—150°; F. 155°. — Zur Gewinnung des *p-Toluidinomethylenbenzylcyanids*, $C_{16}H_{14}N_2$, muſsten molekulare Mengen Di-p-tolylformamidin u. Benzylcyanid 5 Stdn. bei 160—170° erhalten werden; die halbfeste, schwarze M. wurde mittels Wasserdampf von p-Toluidin befreit, dann aus A., schlieſslich aus Eg. umkrystallisiert. Hellbraune Nadeln; F. 135°. — *m-Xylidinomethylenbenzylcyanid*, $C_{17}H_{16}N_2$. Krystalle aus Eg.; F. 130°; ll. — Bei 3-stündigem Erhitzen von Diphenylformamidin mit Malonester auf 150° ergab sich das bei 118° schm. *Anilinomethylenmalonsäureäthylesteranilid*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(COOC_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, welches BAND (LIEBIG's Ann. **287**. 123) aus Dicarboxyglutaconsäureester u. Anilin synthetisiert hat. — Das analog gewonnene *o-Toluidinomethylenmalonsäureäthylester-o-toluidid*, $C_{20}H_{22}O_3N_2$, krystallisiert aus Eg. u. A.; F. 141°; fast unl. in k. A.; sll. in h. Eg. — Als 2,5 g desselben mit 4,2 g NaOH, 10 ccm W. u. 50 ccm A. 1 Stde. gekocht wurden, trat Verseifung zum *o-Toluidinomethylenmalonsäuremono-o-toluidid*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C(COOH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, ein. Nadeln aus viel A.; F. 161° unter Entw. von CO_2 und B. von *o-Toluidinoakrylsäure-o-toluidid*, $C_7H_7\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_7H_7$. — *p-Toluidinomethylenmalonsäureäthylester-p-toluidid*, $C_{20}H_{22}O_3N_2$. Krystalle aus Eg.; F. 168°; swl.; bei der Verseifung entstand eine bei 187° schm. S. — *m-Xylidinomethylenmalonsäureäthylester-m-xylidid*, $C_{22}H_{26}O_3N_2$. Nadeln aus A. oder Eg.; F. 147°. — *Pseudocumidinomethylenmalonsäureäthylesterpseudocumidid*, $C_{24}H_{30}O_3N_2$. F. 180°; swl. in A., leichter in h. Eg. — *p-Chloranilinomethylenmalonsäureäthylester-p-chloranilid*, $C_{18}H_{16}O_3N_2Cl_2$. F. 176°; wl. in h. A., k. Eg. — *p-Anisidinomethylenmalonsäureäthylester-p-anisidid*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C(CO_2C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$. F. 130°; ll. in A., Ä., Eg. — Die Umsetzung der Formamidine mit Acetessigester vollzieht sich nicht so glatt; infolge der B. gröſserer Mengen teeriger Prodd. erreicht die Ausbeute hier nur 20—40% der Theorie. — Das *Anilinomethylenacetessigsäureanilid*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(COCH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, bildete sich bei 1½-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Diphenylformamidin mit 1½ Mol.-Gew. Acetessigester auf 150°, ferner in ziemlich guter Ausbeute bei 3-stündigem Erhitzen molekularer Mengen Diphenylformamidin u. Acetessigsäureanilid auf 150°. Nadeln aus A. oder Eg.; F. 156°. — In ersterem Falle ergaben sich als Nebenprod. geringe Quantitäten *Anilinomethylenacetessigester*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(COCH_3)\cdot COOC_2H_5$, Krystalle aus Lg.; F. 45-46°. — *o-Toluidinomethylenacetessigsäure-o-toluidid*, $C_{19}H_{20}O_2N_2$. Nadeln aus Eg.; F. 172°; wl. in A. — *o-Toluidinomethylenacetessigester*. Krystalle aus Lg.; F. 71°; ll. in A. — *p-Tolylderivat*, $C_{19}H_{20}O_2N_2$. Nadeln aus Eg.; F. 170°. — *p-Xylylderivat*, F. 188°.

— Bei der Einw. der Formamidine auf Cyanessigester bleibt die Carboxalkylgruppe intakt; durch $1^1/_2$-stündiges Erhitzen von 5 g Diphenylformamidin mit 3 g Cyanessigester auf 150° liefs sich der *Anilinomethylencyanessigsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, in guter Ausbeute erhalten. F. 106—107°; liefert mit Brom eine aus A. krystallisierende, bei 148° schm. Verb., in welcher entweder ein Bromhydrat oder ein Monobromsubstitutionsprod. vorliegen dürfte. — *p-Toluidinomethylencyanessigester*, $C_{13}H_{14}O_2N_2$. F. 137°; ll. in A., Eg. — Die *o-Tolylverb.* schm. bei 137—138°, das *Pseudocumylderivat* bei 195°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2496—2511. 12/7. [4/6.] Chem. Lab. d. Univ. Freiburg i. B.) Stelzner.

Amé Pictet und **P. Genequand**, *Über eine Verbindung der Essigsäure mit Salpetersäure.* Wird Salpetersäure (1,4) mit dem gleichen Volum Essigsäureanhydrid erhitzt, so erfolgt eine heftige Rk., u. man erhält eine bei Kp_{730}. 127,7° (korr.) übergehende Hauptfraktion. Zu demselben Resultat gelangt man mit Eg. u. rauchender HNO_3 (1,52). Das bei 127—128° überdestillierende Prod. liefert bei der Analyse Zahlen, welche auf eine Verb. $C_4H_9O_7N$ hinweisen; die Verb. ist also durch Zusammentritt gleicher Moleküle HNO_3 u. Essigsäure entstanden. Molekulargewichtsbestimmungen in Äthylenbromid u. Bromform ergaben ebenfalls Zahlen, welche mit obiger Zus. übereinstimmen. Die Vff. glauben, dafs in der Verb. ein gemischtes Anhydrid der Essigsäure u. der Orthosalpetersäure der Formel $N(OH)_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ vorliegt. Sie wäre demnach als *Diacetylsalpetersäure* zu bezeichnen. Kp_{730}. 127,7°; Kp_{17}. 45°; D^{15}. 1,197; D^{22}. 1,189; n_D^{22}. = 1,38432, mit W. in jedem Verhältnis mischbar unter schwacher Erwärmung. Die Titration ergab drei durch Metalle substituierbare H-Atome; in wss. Lsg. ist die Verb. vollkommen in Essigsäure u. Salpetersäure gespalten; eigene Salze der Verb. sind bisher nicht erhalten worden. Bei Temperaturen über dem Kp. ist die Verb. ebenfalls gänzlich dissociiert. Auf organische Verbb. wirkt die Diacetylsalpetersäure oxydierend, acetylierend oder nitrierend; bei der Nitrierung erhält man oft andere Prodd., als bei Anwendung von Salpetersäure allein, was auch früher schon bei Nitrierungen in Eg.-Lsg. beobachtet wurde. —

Die Vff. haben auch Verss. mit Ameisensäure u. Homologen der Essigsäure angestellt. Nach diesen ist nur noch Propionsäure zur B. einer analogen Verb., allerdings in geringerem Grade, befähigt; Ameisensäure wird durch HNO_3 vollständig zers. — *Dipropionylorthosalpetersäure*, $(C_2H_5 \cdot CO_2)_2N(OH)_3$, Kp_{731}. 140—141°; Kp_{17}. 53—54°; D^{16}. 1,114°. Die Reindarstellung ist dadurch sehr erschwert, dafs die Siedepunkte der neuen Verbb. u. der Propionsäure fast genau zusammenfallen, u. weil bei öfterer Destillation eine erhebliche Oxydation der Propionsäure stattfindet. — Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse bei der Buttersäure, jedoch konnten die Vff. ein Prod. vom Kp. = 150—155° erhalten. Mit Isovaleriansäure dagegen konnte kein ähnliches Prod. erhalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2526—29. 12/7. [24/6.] Genf. chem.-pharm. Univ.-Lab.) Hönigsberger.

O. Doebner, *Berichtigung.* In der Arbeit des Vf.'s: „Über die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe und ihre Umwandlung in cyklische Kohlenwasserstoffe" (S. 186), müssen die Gleichungen für die B. des *Dicyklododekatriëns* und *Trimethyldicyklododekatriëns* wie folgt lauten:

$$3C_4H_5 \cdot COOH \longrightarrow C_{12}H_{15}(COOH)_3 = C_{12}H_{16} + 3CO_2 + H_2$$
Vinylakrylsäure ⟶ Trisvinylakrylsäure = Dicyklododekatriën.

$$3CH_3 \cdot C_4H_4 \cdot COOH \longrightarrow (CH_3)_3C_{12}H_{12}(COOH)_3 = (CH_3)_3C_{12}H_{13} + 3CO_2 + H_2$$
Sorbinsäure ⟶ Trisorbinsäure = Trimethyldicyklododekatriën.

Ferner ist der *Trisvinylakrylsäure* die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2-CH:CH-CH\cdot COOH \\ CH-CH_2\cdot CH_2-C\cdot COOH \\ CH_2-CH:CH-CH\cdot COOH \end{array}$$

zu geben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2538. 12/7. [25/6.] Chem. Inst. Halle a. S.)

STELZNER.

Johannes Thiele und **Paul Jehl**, *Über die Reduktion der Vinylakrylsäure.* Die Angabe DOEBNER's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1136; C. **1902**. I. 983), daſs sich bei der Reduktion der *Vinylakrylsäure*, $CH_2:CH\cdot CH:CH\cdot COOH$, *Allylessigsäure*, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, bildet, stand mit der Thatsache, daſs alle anderen, doppelt ungesättigten SS. bei dieser Rk. β,γ-ungesättigte SS. liefern, in Widerspruch und veranlaſste die Vff. zu einer Nachprüfung; diese ergab dann auch, daſs die von DOEBNER wohl nur in geringer Menge erhaltene, für Allylessigsäure angesehene S. vom Kp. 188° in Wirklichkeit ein Gemisch von Valeriansäure mit Äthylidenpropionsäure und vielleicht noch anderen, unter der Einw. des Alkalis aus letzterer entstandenen, ungesättigten SS. ist. — Reduziert man die Vinylakrylsäure unter starker Kühlung und Einleiten von CO_2 mit $3^1/_2$%igem Na-Amalgam, so erhält man ausschlieſslich die zu erwartende *Äthylidenpropionsäure* (*β,γ-Pentensäure*), $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot COOH$, vom Kp. 193—195° (F. i. D.; vgl. FITTIG, LIEBIG's Ann. **283**. 97), welche sich mit Brom in CS_2 zur *β,γ-Dibromvaleriansäure*, $CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot COOH$, vom F. 65° (vgl. FITTIG, l. c) vereinigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2320 bis 2321. 12/7. [21/6.] Chem. Univ.-Lab. Straſsburg i. E.)

STELZNER.

E. Erlenmeyer jun. u. **J. Kunlin**, *Überführung der Glyoxylsäure in Glykokoll durch Einwirkung von Ammoniak.* Den Verlauf der Umsetzung der Glyoxylsäure mit Ammoniak hat BÖTTINGER (LIEBIG's Ann. **198**. 217) nicht richtig erkannt; sättigt man Glyoxylsäure mit Ammoniumcarbonat u. fügt dann nochmals die gleiche Menge Glyoxylsäure hinzu, so entwickelt sich bei gelindem Erwärmen lebhaft Kohlensäure, u. das Reaktionsprod. stellt einen zähen, in W. ll. Sirup dar, der von Salzsäure bei 120° in Ameisensäure und *Glykokoll* gespalten wird, mithin im wesentlichen aus *Formylglykokoll* bestehen dürfte. Die Rk. ist demnach, analog wie bei anderen α-Ketonsäuren (LIEBIG's Ann. **307**. 147; **316**. 146; C. **98**. I. 379; **1901**. II. 21), nach folgendem Schema verlaufen:

$$HOOC\cdot CHO + NH_3 + OHC\cdot COOH \longrightarrow HOOC\cdot CH(OH)\cdot NH(HO)\cdot CH\cdot COOH \longrightarrow$$
$$HOOC\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CH\cdot OH \longrightarrow HOOC\cdot CH_2\cdot NH\cdot CHO.$$

Diese B. des Glykokolls aus der Glyoxylsäure verdient deshalb Beachtung, weil einerseits die Glyoxylsäure das erste Assimilationsprod. der Kohlensäure in den Pflanzen ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 595), und es andererseits möglich wäre, daſs die für den Aufbau der Eiweiſsstoffe nötigen α-Aminosäuren auch in der Pflanze auf ähnliche Weise wie bei obiger Rk. entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2438 bis 2440. 12/7. [25/6.] Chem. Inst. von ERLENMEYER und KREUTZ. Straſsburg i. E.)

STELZNER.

L. Tschugaeff, *Über Imidoxanthide, eine neue Klasse gefärbter organischer Verbindungen.* Erwärmt man die Na-Salze von Xanthogensäuren in Bzl.-Lsg. 4—5 Stunden mit aromatischen Imidchloriden, hebt die Bzl.-Schicht ab, entfernt das Lösungsmittel mittels Wasserdampf, nimmt die zurückbleibende, tief rote M. in Ä. auf, fügt das gleiche Volum A. hinzu und läſst allmählich eindunsten, so erhält man schön krystallisierte, rote *Imidoxanthide*, die sich nach folgender Gleichung gebildet haben:

$$\begin{array}{l} R_1\cdot C:N\cdot R_2 \\ \quad Cl \end{array} + Na\cdot S\cdot CS\cdot OR_3 = \begin{array}{l} (1)R_1\cdot C:N\cdot R_2(2) \\ \qquad S\cdot CS\cdot OR_3(3) \end{array} + NaCl.$$

Die neuen Verbb. sind fast immer ll. in Bzl., Toluol, Ä., Chlf., schwerer l. in A. und unl. in W.; sie enthalten keine auxochrome Gruppe und sind deshalb keine wirklichen Farbstoffe; basische Eigenschaften scheinen ihnen zu fehlen; bei der Hydrolyse mit alkoh. Kali werden sie in SS., $R_1 \cdot COOH$, Basen, $R_2 \cdot NH_2$, und AA., $R_3 \cdot OH$, gespalten. — *1,2-Diphenyl-3-äthylimidoxanthid*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5$, aus Benzanilidimidchlorid und K-Äthylxanthogenat; granatrote Prismen aus Ä.-A.; F. 98—98,5°. — *1,2-Diphenyl-3-l-menthylimidoxanthid*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$, aus $C_6H_5 \cdot C(Cl):N \cdot C_6H_5$ und K-Menthylxanthogenat; orangerote, verfilzte Nadeln; F. 105—106°; wl. in AA. — Die aus *d*- und *l*-bornylxanthogensaurem Na u. Benzanilidimidchlorid erhältlichen, aktiven *1,2-Diphenyl-3-bornylimidoxanthide*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CS \cdot OC_{10}H_{17}$, krystallisieren aus Ä.-A. in grofsen, lebhaft roten Prismen vom F. 87—88°. — Äquimolekulare Mengen derselben vereinigen sich zu der Racemverb.: Rote Kryställchen; F. 89—90°. — Das *1,2-Diphenyl-3-fenchylimidoxanthid*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$, aus Na-Fenchylxanthogenat und Benzanilidimidchlorid, rotbraune Kryställchen vom F. 84—85°, unterscheidet sich in der Farbe weit erheblicher von den isomeren Bornylderivaten als unter Berücksichtigung der weitgehenden Analogie zwischen Fenchon und Campher zu erwarten war. — *1,2-Diphenyl-3-benzylimidoxanthid*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Verfilzte ponceaurote Nadeln; F. 72—73°. — *1-Phenyl-2-o-tolyl-3-äthylimidoxanthid*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5$, aus K-Äthylxanthogenat und Benz-o-toluididimidchlorid; scharlachrote Prismen; F. 76—77°. — *1-Phenyl-2-pseudocumyl-3-äthylimidoxanthid*, $C_6H_5 \cdot C[:N \cdot C_6H_2(CH_3)_3] \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5$, aus äthylxanthogensaurem K und Benzpseudocumididimidchlorid; dunkelrote, tafelförmige Krystalle; F. 96—97°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2470—73. 12/7. [30/6.] Chem. Lab. d. Bakteriolog. Inst. d. Univ. Moskau.) Stelzner.

L. Tschugaeff, *Über die Xanthogenamide der Terpenreihe.* Wie der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3332. **33**. 735. 3118; C. **1900**. I. 126. 857. II. 1239) nachgewiesen hat, zerfallen gewisse Xanthogensäureester bei der trockenen Dest. schon bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur glatt im Sinne der Gleichung:

$$C_nH_{2m+1} \cdot O \cdot CS \cdot SCH_3 = C_nH_{2m} + COS + CH_3 \cdot SH$$

unter B. ungesättigter KW-stoffe — Bei der Prüfung einer Reihe anderer Alkoholderivate, im besonderen der Methylester, konnte eine ähnliche Leichtigkeit der Spaltung nicht wiedergefunden werden. *Methylbenzoat* wurde bei langsamem Dest. unter gewöhnlichem Druck, sowie beim Erhitzen im Rohr auf 240° nur wenig zers.; erst bei 10stündigem Erhitzen auf 250° lieferte es erheblichere Mengen Benzoësäure und eines partiell isomerisierten *Menthens*, $C_{10}H_{18}$, von folgenden Eigenschaften: Kp. 167 bis 168°; $D^{20}{}_4$. 0,8124; $[\alpha]_D = +75,88°$. — *Menthyloxalat*, Krystalle, F. 67—68°; Kp_{12}. 225°, $[\alpha]_D$ (in Bzl.) = —101,5°, konnte, ohne merkliche Zers., ebenfalls weit über seinen Kp. erhitzt werden. — Ähnlich verhielten sich: *Menthylcarbonat*, $(C_{10}H_{19})_2CO_3$, *Menthylsuccinat*, *Menthylbenzyläther*, $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, *Menthylacetat* (Kp. 227°) und *Diphenylmenthylurethan*, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$. — Dagegen zerfallen die Dixanthogenide (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3332) fast ebenso leicht wie die Xanthogensäureester; so liefs sich z. B. aus dem Mentholdixanthogenat nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{19}O \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot OC_{10}H_{19} = C_{10}H_{18} + C_{10}H_{19} \cdot OH + COS + S + CS_2$$

ein hochdrehendes Menthen gewinnen. — Im Gegensatz zu dem Äthylxanthogenamid, welches nach Debus bei höherer Temperatur wie folgt zers. wird:

$$C_2H_5O \cdot CS \cdot NH_2 = C_2H_5 \cdot SH + HNCO,$$

spalten sich die Xanthogenamide der Terpenreihe beim Erhitzen analog den oben erwähnten Xanthogensäurederivaten unter B. von ungesättigten KW-stoffen, Kohlen-

oxysulfid und Ammoniak. Als das weiter unten beschriebene *Menthylxanthogenamid* auf 220° erhitzt wurde, ergab es nach dem Schema:

$$C_{10}H_{19}O\cdot CS\cdot NH_2 = C_{10}H_{18} + COS + NH_3$$

Menthen (Kp_{760}. 167—168°; $D^{20}{}_4$. 0,8121; n_D = 1,45202; $[\alpha]_D$ = +113,28°), das nur mit wenig Menthol verunreinigt war. — Die Xanthogenamide wurden nach DEBUS durch 5—6tägige Einw. von 10 Tln. 10%igen alkoh. Ammoniaks auf die entsprechenden Xanthogensäuremethylester gewonnen:

$$RO\cdot CS\cdot S\cdot CH_3 + 2NH_3 = RO\cdot CS\cdot NH_2 + NH_4\cdot S\cdot CH_3.$$

Das äufserst übel riechende Reaktionsprod. brauchte nur in W. eingegossen und der fast immer schon krystallinisch ausfallende Nd.. nach gründlichem Waschen mit W., aus A. oder besser, aus Bzl. + PAe. umkrystallisiert zu werden, um analysenrein zu sein. — *Menthylxanthogenamid*, $C_{10}H_{19}O\cdot CS\cdot NH_2$. Nädelchen aus Bzl. + PAe.; grofse Krystalle von prismatischem Habitus aus verdunstendem Ä.-A.; F. 144 bis 145°; fast unl. in W.; wl. in PAe., leichter in Bzl.; ll. in Ä., A., Chlf.; zeigt deutliche Tribolumineszenz (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1820; C. **1901**. II. 257); das spezifische Drehungsvermögen dieses Amids ist von der Natur des Lösungsmittels sehr abhängig: $[\alpha]_D$ in Bzl. ca. —121°, in A. —113,17°, in Essigester —110,99°, in Toluol —115,90°, in Dimethylanilin —100,82°. — Durch 5—6stündiges Erwärmen mit alkoh. Kali zerfällt das Amid in *Menthol*, K-Rhodanid und H_2O. — Die beiden optisch aktiven *Bornylxanthogenamide*, $C_{10}H_{17}O\cdot CS\cdot NH_2$, liefsen sich leicht aus den entsprechenden Bornylxanthogensäuremethylestern erhalten; prismatische, oft zu schönen Drusen, resp. Dendriten vereinigte Krystalle aus PAe.; F. 125—126°; ll. in A., Ä., Bzl.; wl. in PAe; unl. in W.; $[\alpha]_D$ = +18,95°, bezw. —18,13°. — Die *d*-Verb. lieferte bei der Verseifung mit alkoh. Kali ein *d*-Borneol vom F. 208° und $[\alpha]_D$ (in Bzl.) = +38,84°. — Das racemische Bornylxanthogenamid zeigt, im Gegensatz zu seinen aktiven Komponenten, keine Tribolumineszenz; Prismen; F. 134,5—135,5° — *l-Fenchylxanthogenamid*, $C_{10}H_{17}O\cdot CS\cdot NH_2$. Blendend weifse Blättchen aus Bzl.; F. 129—130°; in PAe. etwas leichter l. als die Bornylxanthogenamide; $[\alpha]_D$ (in Bzl.) = —78,51°; bei der Hydrolyse entstand der gewöhnliche krystallinische Fenchylalkohol.

Der Vf. hat vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2280) die Meinung ausgesprochen, dafs manche, bisher nur in flüssigem Zustande bekannte Terpenalkohole, z. B. das *Dihydrocarveol* und der *Thujylalkohol*, Gemische von je 2 Stereoisomeren darstellen dürften. Er hoffte, nunmehr in den sehr krystallisationsfähigen Xanthogenamiden geeignete Derivate zur Zerlegung dieser Gemische gefunden zu haben. Beim Thujylalkohol, dessen Xanthogenamid eine paraffinartige M. ist, erfüllte sich diese Hoffnung nicht, dagegen gelang bei dem Dihydrocarveol die Zerlegung in die vermuteten Komponenten. — Wird der Dihydrocarvylxanthogensäuremethylester mit alkoh. Ammoniak behandelt und das Reaktionsprod. mit W. gefällt, so scheidet sich das rohe Amid als zähflüssiges, gelbliches Öl aus. Engt man die mit Na-Sulfat getrocknete PAe.-Lsg. stark ein, so krystallisieren 25—30% des Rohprod. in grofsen, wasserklaren, oft zu Aggregaten vereinigten Formen aus. Das *α-Dihydrocarvylxanthogenamid*, $C_{11}H_{19}ONS$, schm. bei 62,5—63,5°, ist sll. in Ä., A., Bzl., Toluol, Chlf., schwerer in PAe. und unl. in W.; das $[\alpha]_D$ (in Bzl. bestimmt) war bei verschiedenen Präparaten = +135,10°, 135,33° u. 136 40°. — Bei der Hydrolyse lieferte es *α-Dihydrocarveol*, $C_{10}H_{18}O$; Kp_{749}. 222,5—223°; $D^{20}{}_4$. 0,9204; $n_D{}^{20}$ = 1,47818; Mol.-Refrakt. 47,38; $[\alpha]_D$ = +33,86°. — Das aus den Mutterlaugen der *α*-Verb. gewonnene *β-Dihydrocarvylxanthogenamid* blieb flüssig, vermutlich weil es noch erhebliche Mengen des Isomeren beigemengt erhielt. Auch das aus ihm mittels alkoh. Kali bereitete *β-Dihydrocarveol* dürfte noch nicht völlig rein sein; Kp_{70}. 120°; $D^{20}{}_4$. 0,9266; $n_D{}^{20}$ = 1,48087; Mol.-Refrakt. 47,29: $[\alpha]_D$ = +7,64°.

Anhang: *Über eine Reaktion auf Thioamide und Thioharnstoffe.* Verbb., welche die Gruppen $CS\cdot NH_2$ oder $CS\cdot NH$ enthalten (*Thioamide, Thioharnstoffe, Thiacetamid, Xanthogenamide*), liefern beim Anwärmen mit einigen Tropfen *Benzophenonchlorid* eine intensiv blaue, in Bzl. und Chlf. mit schön blauer Farbe l. Schmelze. Die Rk., welche sich unter HCl-Entw. vollzieht, dürfte auf eine B. von *Thiobenzophenon* zurückzuführen sein, das z. B. beim Thioharnstoff nach der Gleichung:

$$(C_6H_5\cdot NH)_2CS + (C_6H_5)_2CCl_2 = (C_6H_5)_2CS + (C_6H_5\cdot N:)_2C + 2HCl$$

entstehen könnte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2473—83. 12/7. [30/6.]. Chem. Lab. des Bakteriolog. Inst. der Univ. Moskau.) STELZNER.

N. Zelinsky, *Über optisch aktive Kohlenwasserstoffe der Cyklopenten- u. Cyklohexenreihe.* Die Thatsache, daſs die optische Aktivität cyklischer KW-stoffe durch die B. von Äthylenbindungen sehr häufig ganz bedeutend vergröſsert wird, scheint sich durch den Zustand der Spannung erklären zu lassen, die in den ungesättigten, ringförmig gebauten Molekülen stark erhöht ist. Werden derartige KW-stoffe wieder in gesättigte Formen umgewandelt, so verringert sich die Aktivität bedeutend. Hierüber wird der Vf. in einer späteren Publikation berichten. [Anm. Die angekündigte Abhandlung ist inzwischen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2677) erschienen.] Die vorliegende Mitteilung bringt nähere Angaben über die Eigenschaften der auf verschiedenen Wegen zu gewinnenden Methylcyklopentene und -hexene. — *Methyl-3-cyklopentanon-1* (I.) bereitet man am besten (Ausbeute 37 $^0/_0$ der Theorie) durch trockene Dest. kleiner Mengen *β*-Methyladipinsäure mit 3 Tln. Ätzkalk. Kp_{755}. 144,2° (korr.); D^{19}_4. 0,9140 (vgl. MARKOWNIKOW, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **31**. 224; C. **99**. II. 425); n_D^{19} = 1,4340; Mol.-Refrakt. 27,92; $[\alpha]_D$ = +135,9°. — Dieses starke Drehungsvermögen ist um so merkwürdiger, als das Keton aus der selbst nur sehr wenig aktiven *β*-Methyladipinsäure erst bei hoher Temperatur entsteht. — Von Na wird das Keton in wss.-äth. Lsg. zum *Methyl-3-cyklopentanol-1* (II.) reduziert. Kp_{757}. 151,6—151,8°;

$$\text{I. } CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2-CO\\ |\\ CH_2-CH_2\end{matrix} \quad \text{II. } CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2-CH\cdot OH\\ |\\ CH_2-CH_2\end{matrix} \quad \text{III. } CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2-CH\cdot J\\ |\\ CH_2-CH_2\end{matrix}$$

D^{21}_4. 0,9122; n_D^{21} = 1,4467; Mol.-Refrakt. 29,27; $[\alpha]_D$ = —4,89°. — Aus dem stark rechtsdrehenden Keton ist mithin ein schwach linksdrehender Alkohol hervorgegangen. Da das Keton nur ein, der A. dagegen zwei asymm. C-Atome besitzt, so ist das im Cyklopentanring neu aufgetretene asymm. C-Atom als optischer Antipode des im Keton bereits vorhandenen anzusehen, und die Aktivität des A. erscheint als Resultat der gegenseitigen intramolekularen Kompensation in der Aktivität der beiden asymm. C-Atome. — Durch Erhitzen mit überschüssigem HJ der D. 1,96 auf 100° geht der A. in *Methyl-3-jod-1-cyklopentan* (III.) über; Kp_{15}. 67—68°; Kp_{22}. 78—80°; $[\alpha]_D$ = —2° 30′ (l = 0,25 dcm). — Zur Überführung in *Methyl-3-cyklopenten-1,2* (IV.) wurden 11 g Jodid mit 7 g Ätzkali in wss.-alkoh. Lsg. im Rohr auf 100° erhitzt, der KW-stoff mit Dampf überdestilliert u. über Na fraktioniert. Kp_{764}. 69°; D^{18}_4. 0,7663; n_D^{18} = 1,4222; Mol.-Refrakt. 27,19; $[\alpha]_D$ = +59,07°. — Bei der ganzen Reihe von Umwandlungen hat sich demnach das asymm. C-Atom des Methyl-3-cyklopentanons seinen positiven Charakter bewahrt. — Andere Eigenschaften besitzt das Methylcyklopenten, welches ZELINSKY und ZELIKOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3249; C. **1901**. II. 1157) aus dem Methyl-3-cyklopentanol mittels Oxalsäure erhielten. Kp_{760}. 71,5—72,5°; D^{19}_4. 0,7726; n_D^{19} = 1,4272; Mol.-Refrakt. 27,25; $[\alpha]_D$ = 21,83°. Wahrscheinlich liegt hier ein Gemisch von IV. mit dem optisch inaktiven Isomeren (V.)

$$\text{IV. } CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH=CH\\ |\\ CH_2-CH_2\end{matrix} \quad \text{V. } CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2-CH\\ \|\\ CH_2-CH\end{matrix} \quad \text{VI. } CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2-C:CH_2\\ |\\ CH_2-CH_2\end{matrix}$$

vor; möglicherweise ist auch das *Methyl-3-methylen-1-cyklopentan*, welches bei der Einw.

von Oxalsäure auf Dimethyl-1,3-cyklopentanol-1 entsteht, und welchem Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3951; C. **1902**. I. 115) die Formel VI. zugesprochen hat, ein Gemisch von Isomeren.

Als linksdrehendes *Methyl-3-cyklohexanol-1* (VII.; Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1534; C. **97**. II. 267) mit überschüssigem HJ (D. 1,96) auf 100° erhitzt wurde, entstand ein *Methyl-3-jod-1-cyklohexan* (VIII.) vom Kp_{14}. 83° [D^{16}_{4}. 1,5306; α_D = 1° 2'

VII. $CH_3\cdot CH{<}{\begin{array}{l}CH_2-CH(OH)\\CH_2——CH_2\end{array}}{>}CH_2$ VIII. $CH_3\cdot CH{<}{\begin{array}{l}CH_2-CH(J)\\CH_2——CH_2\end{array}}{>}CH_2$

(l = 0,25 dcm)], das durch Erhitzen mit Ätzkali in wss.-alkoh. Lsg. auf 100° in ein *Methylcyklohexen* (IX. oder X.) umgewandelt wurde. Kp_{750}. 103—103,5° (korr.); D^{27}_{4}. 0,7937; n_D^{27} = 1,4387; Mol.-Refrakt. 31,78; $[\alpha]_D$ = 81,47°; änderte bei achtstündigem Erhitzen mit K-Carbonatlsg. auf 180—190° weder seinen Kp., noch seine Aktivität; auch nach der Einw. von $KMnO_4$ hatte der unoxydiert gebliebene Teil des KW-stoffs seine Eigenschaften nicht geändert. — Kondakow und Schindelmeiser (J. pr. Chem. [2] **61**. 485; C. **1900**. II. 260), welche diesen KW-stoff schon dargestellt haben, sprechen ihm die Formel IX. zu, weil sie übersahen, daſs Formel X.

IX. $CH_3\cdot CH{<}{\begin{array}{l}CH=\!=CH\\CH_2-CH_2\end{array}}{>}CH_2$ X. $CH_3\cdot CH{<}{\begin{array}{l}CH_2—CH\\CH_2-CH_2\end{array}}{>}CH$

ebenfalls ein asymm. C-Atom enthält u. deshalb ebenso gut zutreffend sein kann. — Ein schwächer aktives, höher sd. Methylcyklohexen bildete sich, als 10 g Methyl-3-jod-1-cyklohexan mit 12 g Dimethylanilin mehrere Stunden auf 180—190° erhitzt wurden; Kp_{758}. 105,5—106,5° (korr.); D^{20}_{4}. 0,8020; n_D^{20} = 1,4440; Mol.-Refrakt. 31,80; $[\alpha]_D$ = +48,29°. — Die optisch inaktive Modifikation dieses KW-stoffs hat bereits Knoevenagel (Liebig's Ann. **297**. 158; C. **97**. II. 700) synthetisiert. — Dasselbe Methylcyklohexen, jedoch weit weniger aktiv, bildete sich beim Erhitzen des Jodids (VIII.) mit wss. K-Carbonatlsg. auf 180°; Kp. 105,5—106° (korr.); D^{21}_{4}. 0,8008; n_D^{21} = 1,4436; $[\alpha]_D$ = +30,30°. — Ein noch schwächer drehendes Präparat ($[\alpha]_D$ = +17,78°) haben Zelinsky u. Zelikow (l. c.) bei der Einw. von Oxalsäure auf Methyl-3-cyklohexanol gewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2488—94. 12/7. [25/6.] Lab. f. organische u. analyt. Chemie d. Univ. Moskau.) Stelzner.

C. N. Riiber, *Die Synthese der α-Truxillsäure.* Die gewöhnliche gelbe *Cinnamylidenmalonsäure*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(COOH)_2$, wandelt sich nach Liebermann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1440) beim Belichten in eine weiſse Modifikation um, welche, wie jetzt ermittelt wurde, das doppelte Mol.-Gew. besitzt. — Zur Entscheidung der Frage, ob bei der Polymerisation der gelben S. beide oder nur eine der Doppelbindungen in Mitleidenschaft gezogen wurde, oxydierte der Vf. die weiſse S. in alkal. Lsg. mit $KMnO_4$. Hierbei bildete sich, neben Oxalsäure und einer in Prismen oder Tafeln krystallisierenden, aromatischen S, welche wahrscheinlich noch alle C-Atome der ursprünglichen Cinnamylidenmalonsäure besitzt, eine S. $C_{18}H_{16}O_4$, welche sich als *α-Truxillsäure* (I.) erwies. Die belichtete Cinnamylidenmalonsäure ist demzufolge als *Diphenyltetramethylendimethylenmalonsäure* (II.) aufzufassen. —

I. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH-CH\cdot COOH\\HOOC\cdot CH-CH\cdot C_6H_5\end{array}$ II. $\begin{array}{r}C_6H_5\cdot CH-CH\cdot CH:C(COOH)_2\\(HOOC)_2C:CH\cdot CH-CH\cdot C_6H_5\end{array}$

3 g dieser S. wurden in Soda gel., die Fl. auf 150 ccm verd., bei 0° eine Lsg. von 6,3 g $KMnO_4$ in 150 ccm W. hinzugetropft, nach einigen Stunden vom Braunstein abfiltriert, das Filtrat angesäuert und die sich ausscheidende α-Truxillsäure abfiltriert. Dann wurde die Fl. genau neutralisiert, im Vakuum auf 50 ccm eingeengt u. nochmals angesäuert, wobei noch erhebliche Mengen α-Truxillsäure ausfielen. Als das Filtrat mit dem gleichen Volum Ä. durchgeschüttelt wurde, ging die oben erwähnte

aromatische, gegen $KMnO_4$ beständige S. in Lsg.; die restierende Fl. enthielt dann nur noch Oxalsäure, welche ihr durch ca. 30 Vol. Ä. entzogen werden konnte. — Als Ergänzung der Angaben LIEBERMANN's (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 124) teilt der Vf. über die α-Truxillsäure noch folgendes mit: Nadeln aus A. + W., bezw. ca. 60 Tln. Aceton + Lg.; F. 274°; zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter B. von Zimmtsäure, läfst sich aber im absol. Vakuum unzers. sublimieren; swl. in Ä., Bzl., CS_2; wl. in A., Aceton, etwas leichter in Eg.; das Ba-, Ca- u. Cu-Salz sind in W. l.; das Bleisalz ist ein flockiger Nd. — Ag-Salz, $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$. Flocken. — Methylester. Blättchen oder Nadeln; F. 174°. — Als *Zimmtsäure* längere Zeit belichtet wurde, entstand eine in Ä. wl., aus verd. A. in Nadeln krystallisierende S. vom F. 274°, welche wahrscheinlich mit der α-Truxillsäure identisch ist. — Die belichtete Cinnamylidenmalonsäure (II.) spaltete beim Erhitzen im absol. Vakuum auf 170—180° 2 Mol. CO_2 ab und lieferte zu etwa 60% der Theorie eine *dimolekulare Cinnamylidenessigsäure*, $C_{22}H_{20}O_4$; mkr. Nadeln aus A. + W., F. 204°; l. in Aceton, A.; wl. in Methylat; kl. in Bzl., W. — Ag-Salz, $C_{22}H_{18}O_4Ag_2$. — Um bei der Darst. dieser S. das Vakuum durch die CO_2-Entw. nicht zu beeinträchtigen, wurde ein stark gekühltes, mit Natronkalk und Chlorcalcium beschicktes U-Rohr zwischen dem Fraktionierkolben u. der Quecksilberpumpe eingeschaltet. Dieses Verf. hat sich auch bei der CO_2-Abspaltung aus anderen Malonsäuren gut bewährt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2411—15. 12/7. [23/6.*] Chem. Univ.-Lab. Christiania.) STELZNER.

William A. Davis, *2,4-Dibrom-5-nitro- und 2,4-Dibrom-3,5-dinitrotoluol und ihr Verhalten bei der Reduktion.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., siehe S. 32.) *Diacetyl-s-toluylendiamin*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$, besitzt F. 235—236°. (J. Chem. Soc. London 81. 870—74. Juli. City and Guilds of London Institute. Central Technical College. Chemical Department.) FAHRENHORST.

C. Loring Jackson und **D. F. Calhane**, *Über 2,6-Dibrom-p-phenylendiimin.* Durch Behandeln einer äther. Lsg. von *2,6-Dibrom-p-phenylendiamin*, $C_6H_2Br_2(NH_2)_2$, mit Brom entsteht ein grüner Nd., in welchem das Bromhydrat des *2,6-Dibrom-p-phenylendiimins*, $C_6H_2Br_2(:NH)_2 \cdot HBr$, vorzuliegen scheint. Dieses Salz wird von W. und A. zers., liefert bei der Reduktion 2,6-Dibrom-p-phenylendiaminbromhydrat und bei der Behandlung mit Brom und W. ein substituiertes Chinon; bei der Einw. von Alkalien entsteht eine bräunlichrote Base. — Von HEUCKE (LIEBIG's Ann. 255. 193) ist eine rote, in Eg. mit bläulichgrüner Farbe l. Base beschrieben worden, in welcher vielleicht das *Phenyl-p-phenylendiimin* vorliegt. — *p-Phenylendiamin* giebt mit Brom in Ä. ein nicht zu reinigendes, dunkelblaues Salz der Formel $C_6H_4(:NH)_2 \cdot HBr$(?), aus welchem Alkalien eine bromfreie, bräunlichrote Base abscheiden. — Die analog aus *o-Phenylendiamin* gewonnenen Prodd. waren noch weit unbeständiger; *m-Phenylendiamin* wurde vom Brom in ein weifses Substitutionsprod. übergeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2495—96. 12/7. [15/5.] HARVARD Univ.) STELZNER.

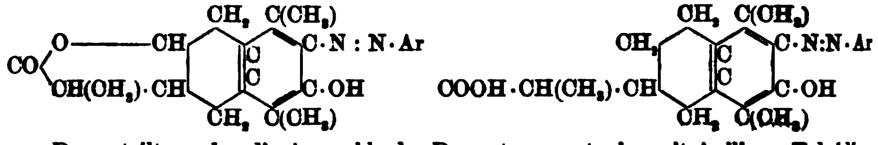
Joachim Biehringer u. **Albert Busch**, *Berichtigung.* Zu ihrer Arbeit: „Über eine neue Umsetzung der Diazoverbindungen" (S. 111) tragen die Vff. nach, dafs das von ihnen als neu beschriebene *Dibenzoyl-o-tolidin* (Nadeln aus Chinolin-A.; F. 265°) bereits von HOBBS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1065) dargestellt worden ist, welcher für ein aus Eg. umkrystallisiertes Präparat den F. 259° angegeben hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2537. 12/7. [14/6.] Techn. Hochschule. Braunschweig.) STELZNER.

Friedrich J. Alway, *Über Azoxybenzylidenbasen.* Die nicht übereinstimmenden Angaben in der Litteratur über den p-Azoxybenzaldehyd (vgl. GATTERMANN [Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 3037; C. 97. I. 286], KIRPAL [Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1598; C. 97.

II. 349] u. DRP. 111384 [C. **1900**. II. 612]) haben den Vf. zu einer gründlichen Unters. des *p-Azoxybenzaldehyds* u. seiner Homologen veranlafst. In einer späteren Mitteilung soll bewiesen werden, dafs die drei Prodd. von GATTERMANN, KIRPAL u. des DRP. miteinander identisch sind (F. 194—195,5° korr.). Vf. fand ferner, dafs p-Azoxybenzylidenanilin u. die analogen Toluidine direkt aus p-Nitrobenzylchlorid, Anilin, bezw. Toluidin u. Ätzkali herzustellen sind. Beim längeren Erhitzen des Aldehyds mit konz. H_2SO_4 bildet sich ein Oxyazofarbstoff. —

Experimenteller Teil: p-Azoxybenzylidenanilin erhält man durch Zusatz von festem NaOH zur sd. alkoh. Lsg. von p-Nitrobenzylanilin. Die Rk. ist in wenigen Minuten beendet. Vom Nitrobenzylchlorid ausgehend, gelangt man ohne Isolierung des Nitrobenzylanilins durch Einw. von 2 Mol. Anilin in der Siedehitze des A. u. nachherigem Zusatz von Alkali zu demselben Prod. Am besten arbeitet man, wie Vf. fand, nach der folgenden Methode: Man erhitzt ein Gemisch von 1 Mol. Nitrobenzylchlorid u. 6 Mol. Anilin zum Sieden, fügt nach dem Abkühlen 6 Vol. A. u. nach dem Erhitzen zum Sieden festes NaOH u. dann W. hinzu. Es findet unter Rotfärbung eine heftige Rk. statt, u. die Lsg. scheidet rasch gelbe Blättchen ab. Vf. giebt dann noch einige Modifikationen dieser Methode. Das *p-Azoxybenzylidenanilin*, $C_{26}H_{20}ON_4$, bildet goldgelbe Blättchen vom F. 185°; wl. in Ä. u. A., ll. in h. Bzl. — *p-Azoxybenzyliden-o-toluidin*, $C_{28}H_{24}ON_4$, entsteht sowohl aus p-Azoxybenzaldehyd u. o-Toluidin, als auch aus Nitrobenzylchlorid, o-Toluidin u. Ätznatron. Orange Blättchen vom F. 182—183°; sll. in h. Bzl., swl. in A. — *p-Azoxybenzyliden-m-toluidin*, analog dem o-Derivat. Orange Blättchen vom F. 133°; sll. in k. Bzl. — *p-Azoxybenzyliden-p-toluidin*, analog den isomeren Verbb. F. 188—190°. — *p-Azoxybenzaldehyd*, $(ON_2)(C_6H_4CHO)_2$, erhält man durch Einw. von verd. HNO_3 auf die Azoxybenzylidenbasen in der Kälte. Man wäscht mit W. u. krystallisiert am besten aus Eg. Aus verd. Eg.-Lsg. erhält man ihn in 1—2 cm langen, gelblichen Nadeln vom F. 189—190,5° (194—195,5° korr.). Kann wiederholt umgeschmolzen werden, ohne dafs sich der F. ändert. L. in konz. H_2SO_4 mit oranger Farbe, durch einstündiges Erhitzen der Lsg. auf 110—120° entsteht ein Oxyazofarbstoff, mit dessen Unters. Vf. beschäftigt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2434—38. 12/7. [27/6.] Chem. Lab. d. Nebraska Wesleyan Univ. U. S. A.) HÖNIGSBERGER.

E. Wedekind und **Oscar Schmidt**, *Über die Einwirkung der Diazosalze auf Desmotroposantonin und desmotroposantonige Säure.* Nach WEDEKIND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1680; C. **98**. II. 361) reagiert die Santonsäure im Gegensatz zur Santoninsäure in alkal. Lsg. mit Diazosalzen unter B. unbeständiger, roter Verbb. Wie Vff. jetzt gefunden haben, läfst sich auch das *Desmotroposantonin* und die *desmotroposantonige Säure* (ANDREOCCI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1373; C. **93**. II. 280) im Gegensatz zum Santonin in alkal. Lsg. mit Diazochloriden kuppeln. Aus dem Umstand, dafs das β,p-Dimethylnaphtol, ein Spaltungsprod. des Desmotroposantonins, mit Diazochloriden gemäfs der Regel, dafs die β-Naphtole nur in der α-Stellung gekuppelt werden, nicht reagiert, während das Desmotroposantonin glatt in einen Azokörper übergeht, schliefst Vf., dafs das letztere, ebenso wie sein Reduktionsprod., die desmotroposantonige S., nur **einen** Benzolkern enthält und sich wie ein Phenol-, nicht wie ein Naphtolderivat verhält:



Dargestellt wurden die Azoverbb. des Desmotroposantonins mit Anilin, p-Toluidin, o- und p-Nitranilin, p-Amidobenzoësäure, Sulfanilsäure und Tolidin, sowie die der

desmotroposantonigen S. mit Anilin und p-Toluidin. Es sind gut krystallisierende, gelbe bis rote Verbb., die oberhalb 260° — die beiden letzteren etwa 50° niedriger — schm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 43—45. [7/7.*].) DÜSTERBEHN.

Ch. Rabaut, *Über einige Thiokresolderivate.* Derivate des p-Thiokresols: Als Ausgangsmaterial diente *p-Kresylsulfocyanat*, $C_8H_7NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SCN$, hellgelbe Fl., Kp. 240—245°, Kp_{40-50}. 155—158°, unl. in W., l. in A., Bzl., Chlf. und Eg., verbindet sich nicht mit Cu_2Cl_2. Liefert bei der Einw. von alkoh. oder wss. Kalilauge *p-Kresyldisulfid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2S_2$, weifse Krystalle, F. 45°, und bei der Reduktion durch alkoh. KHS-Lsg. oder Zn und HCl *Thio-p-kresol.* Das Pb-Salz des letzteren, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S)_2Pb$, gelber, in der Hitze rot werdender Nd., ist sehr reaktionsfähig; es geht durch trockne Dest. in *p-Kresylsulfid* über, liefert bei der Einw. von Brom in essigsaurer Lsg. p-Kresyldisulfid, bei der Einw. von Acetylchlorid *Thio-p-kresylacetat*, $C_9H_{10}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot COCH_3$, farblose Flüssigkeit, Kp_{760}. 240—243°, u. durch Einw. von Benzoylchlorid *Thio-p-kresylbenzoat*, $C_{14}H_{12}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$, weifse Krystalle, F. 75°. Beim Erhitzen gleicher Moleküle p-Kresylsulfocyanat und Chloressigsäure bis zum Sieden, Extrahieren der Reaktionsmasse mit verd. h. Natronlauge und Ansäuern des erkalteten Auszugs entsteht *Methylphenyl-p-thioglykolsäure (Methylphenyl-p-thioessigsäure)*, $C_9H_{10}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$, weifse Krystalle, F. 90°, sl. in sd. W., swl. in k. W., ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, nicht flüchtig mit Wasserdampf, wird durch CrO_3 in essigsaurer Lsg. zu p-Sulfobenzoësäure oxydiert. $Ag \cdot C_9H_9O_2S$, in k. W. swl. Krystalle. $Ba(C_9H_9O_2S)_2$. $NH_4 \cdot C_9H_9O_2S \cdot 2H_2O$. Die gleiche S. wird durch Einw. von Monochloressigsäure auf Thio-p-kresol in Ggw. von NaOH erhalten.

Derivate des o-Thiokresols: Auf analoge Weise erhält man die *Methylphenyl-o-thioglykolsäure (Methylphenyl-o-thioessigsäure)*, weifse Krystalle, F. 106°. $Ba(C_9H_9O_2S)_2$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 690—92. 5/7.) DÜSTERBEHN.

August Klages, *Über Doppelverbindungen aromatischer Ketone mit Orthophosphorsäure.* Die Doppelverbb. fettaromatischer Ketone mit Phosphor- und Arsensäure (KLAGES und ALLENDORFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1298; C. **98**. II. 202; KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1549; C. **99**. II. 94), sowie die analogen Derivate von Aldehyden und Säureestern (RAIKOW, Chem.-Ztg. **24**. 367. **25**. 1134; C. **1900**. I. 1220. **1902**. I. 311) sind nach BAYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1212; C. **1902**. I. 997) Oxoniumsalze, also Derivate des vierwertigen Sauerstoffs. Die Ansicht von RAIKOW, dafs aus räumlichen Gründen fettaromatische Ketone mit gröfserem Alphylrest als CH_3 derartige Doppelverbb. nicht geben, scheint nur für die aromatischen Aldehyde und Säureester, nicht aber für die Ketone, streng gültig zu sein. — Nach den Beobachtungen des Vf.'s dürften bei den Ketonen nur die folgenden Regeln aufzustellen sein: 1. Ketone mit diorthoständigen Substituenten sind zur B. von Oxoniumsalzen mit Phosphorsäure nicht befähigt. — 2. Ketone vom Typus des Acetophenons vereinigen sich in der Regel mit Phosphorsäure zu Salzen der allgemeinen Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot R_1, H_3PO_4$. — Doppelverbb. mit H_3PO_4 gaben Acetobenzol (Acetophenon), p-Diacetobenzol, p-Acetotoluol, p-Acetoäthylbenzol, Aceto-o-xylol, Aceto-p-xylol, Aceto-m-xylol, Diaceto-m-xylol, Acetopseudocumol, Acetocumol, Acetoanisol, Acetophenetol und Acetothiënon. — Doppelverbb. mit H_3AsO_4 lieferten: Acetobenzol, p-Acetotoluol, p-Acetoäthylbenzol, Acetopseudocumol und Acetoanisol. — Keine Doppelverbb. mit H_3PO_4 wurden erhalten aus o-Acetotoluol, m-Acetotoluol und Aceto-p-cymol. — Die Angabe RAIKOW's, dafs p-Acetotoluol sich mit H_3PO_4 nicht vereinigt, erklärt sich wahrscheinlich durch einen gröfseren Gehalt seines nach FRIEDEL-CRAFTS aus Toluol bereiteten Ketons an der o- oder m-Verb. — 3. Fettaromatische Ketone, in denen der mit der Carbonylgruppe vorhandene Alphyleest gröfser ist als

CH_3, bilden gewöhnlich mit Phosphorsäure keine Oxoniumsalze. Passiv verhalten sich: Propionylbenzol, p-Propionyltoluol, Butyryl- und Isobutyrylbenzol, Butyryl-m-xylol, p-Propionyläthylbenzol, Propionylanisol, Propionylphenetol und Butyrylphenetol; nur das Propionylpseudocumol ergab mit H_3PO_4 ein gut krystallisiertes, beständiges Doppelsalz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2313—15. 12/7. [14/6.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

M. Karnowski und **J. Tambor**, *Zur Kenntnis des Katechins.* Die von v. KOSTANECKI und TAMBOR (S. 51) für das Katechin aufgestellte Formel $C_{15}H_{14}O_6 + 4H_2O$ wurde nunmehr durch Bestimmung des Molekulargewichts und der Acetylgruppen im *Pentaacetylkatechin*, $C_{15}H_9O(O \cdot COCH_3)_5$, und im *Monoacetylkatechintetramethyläther*, $C_{15}H_9O(OCH_3)_4(O \cdot COCH_3)$, bestätigt. Auch das *Trimethylkatechon*, $C_{15}H_9O_4(OCH_3)_3$, gab für Mol.-Gew. und Methoxylgruppen die theoretisch erforderlichen Werte; von Salpetersäure der D. 1,3 wurde es in *Nitrotrimethylkatechon*, $C_{15}H_8O_4(NO_2)(OCH_3)_3$, umgewandelt. Gelbe Nadeln aus A.; F. 141° unter Gasentw. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2408—9. 12/7. [24/6.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

St. v. Kostanecki und **R. G. Krembs**. *Zur Kenntnis des Katechins.* Der *Katechintetramethyläther*, $C_{15}H_9O(OH)(OCH_3)_4$, gab bei der Mol.-Gew.- und Methoxylbestimmung auf die Formel von v. KOSTANECKI und TAMBOR (S. 51) passende Zahlen; von Brom in Chlf. oder besser Eg. wurde der Äther unter HBr-Entw. in *Monobromkatechintetramethyläther*, $C_{15}H_8OBr(OH)(OCH_3)_4$, umgewandelt. Nadeln aus Bzl. oder A.; F. 170° unter Aufschäumen; Lsg. in reiner konz. Schwefelsäure gelb, nach einigem Stehen schwach rot, in roher Schwefelsäure grün, beim Stehen schmutzig violett. — Acetylderivat, $C_{15}H_8OBr(O \cdot COCH_3)(OCH_3)_4$, durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat bereitet; seidenglänzende Nadeln aus ziemlich viel A.; F. 172°. — Nachdem auch bei dieser Substanz die Bestimmung des Mol.-Gew. und der Acetylgruppen nach WENTZEL (Monatshefte f. Chemie **18**. 659; C. **98**. I. 273) die theoretischen Werte ergeben hat, erscheint den Vff., unter Berücksichtigung der im voranstehenden Ref. mitgeteilten Thatsachen, die Formel $C_{15}H_9O(OH)_5$ für das wasserfreie *Katechin* als erwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2410—11. 12/7. [24/6.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

G. Schultz und **J. Flachsländer**, *Über Methylanthranilsäure.* Zur Darst. der *Methylanthranilsäure*, $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, erwärmt man eine methylalkohol. Lsg. von Anthranilsäure mit Jodmethyl bei Ggw. von etwas Soda zwei Stunden auf dem Wasserbade; dann macht man alkal., entfernt überschüssiges Methyljodid mit Wasserdampf und fällt die Methylanthranilsäure mit Essigs. aus. Nach der Krystallisation aus A. bildet sie grünlich schimmernde Blättchen, vom F. 177°. Ausbeute 82%. Die S. ist in W. fast unl., in A. und Ä. mit blauer Fluorescenz l. Beim Erhitzen der S. über den F. entsteht Methylanilin, beim Schmelzen mit Kali entsteht Indigo. Das Chlorhydrat, $C_8H_9O_2N \cdot HCl$, bildet bei 141° schm. Nadeln, die in A. ll., in W. und Ä. wl. sind. — *Acetylmethylanthranilsäure*, $(CH_3)(CH_3 \cdot CO)N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, bildet Nadeln, vom F. 192°; ll. in h. W. und A., wl. in Ä. — *Methylanthranilsäuremethylester*, $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$, entsteht beim Sättigen der methylalkoh. Lsg. der S. mit HCl und nachträglichem Erwärmen. Der Ester bildet eine nach Jasmin riechende Fl. vom Kp_{15}. 129°. — *Methylphenylnitrosamincarbonsäure*, $CH_3 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, krystallisiert aus Bzl. in rotgelben Krystallen ohne bestimmten F., ll. in A., Ä. und h. W. Bei der Einw. alkoh. Salzsäure entsteht das *Chlorhydrat der p-Nitrosomethylanthranilsäure*, $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO) \cdot CO_2H \cdot HCl$; dieses Salz löst sich in W. und A. mit grüner Farbe; beim Erhitzen spaltet es CO_2 ab und geht in p-Nitrosomethylanilin über. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **1**. 353—54. 1/7. München. Techn. Hochschule.) PRAGER.

L. Bouveault und **A. Wahl**, *Kondensation des Nitromethans mit aromatischen Aldehyden.* Die von den Vff. aufgefundene Aldehydsynthese (S. 21) ist von ihnen auf die *Homologen des Nitrostyrols* ausgedehnt worden. Die Darst. dieser Nitrostyrole gelang in befriedigender Weise, als zur Kondensation Na-Methylat benutzt wurde. Man verfährt wie folgt: Äquimolekulare Mengen von Aldehyd und Nitromethan werden in methylalkoh. Lsg. unter starker Kühlung von aufsen nach und nach mit 1 Mol. Na-Methylat, ebenfalls in Methylalkohol gel., versetzt, wobei sich die Na-Verb., $R \cdot CH(OH) \cdot CH:N(ONa):O$, als weifser, in W. ohne Zers. ll. Nd. abscheidet. Durch SS. werden diese Na-Verbb. in die entsprechenden Nitroalkohole, $R \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$, gespalten, die sich in statu nascendi in gröfserer oder geringerer Menge unter Wasserabspaltung in die gesuchten Nitrostyrole $R \cdot CH:CH \cdot NO_2$ umlagern. Glatter verläuft die Rk., wenn man die erwähnten Na-Verbb. direkt 3—4 Stunden lang mit sd. $ZnCl_2$-Eg.-Lsg. behandelt.

p-Methoxy-ω-nitrostyrol (Anisilidennitromethan), $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot NO_2$, gelbe Nadeln von schwachem, ziemlich angenehmem Geruch, F. 87°. — *p-Methoxyphenylacetaldoxim*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH:NOH$, farblose Blättchen, F. 112°. Der korrespondierende Aldehyd ist bis jetzt noch nicht isoliert worden. — *Piperonylidennitromethan*, $(CH_2O_2)C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot NO_2$, gelbe Nadeln, F. 159°. — *Homopiperonylaldoxim*. $(CH_2O_2)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH:NOH$, farblose Blättchen, F. 120°. — *Furfurylidennitromethan*, gelbe, zimmtartig riechende Krystalle, F. 74°, Kp_{30}. 135°, ruft auf der Haut Brennen hervor. — *Homofurfuroloxim*, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH:NOH$, farblose Nadeln, F. 61—62°, Kp_{25}. 120—130°, selbst in zugeschmolzenen Röhren u. im Dunkeln unbeständig. — Der aus o-Nitrobenzaldehyd wie angegeben entstehende *Nitroalkohol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NO_2$, ist weit beständiger, als die übrigen Verbb. gleicher Art. Die gelbgefärbte Na-Verb. reagiert mit $ZnCl_2$ nicht, dagegen erfolgt die B. von *o-ω-Dinitrostyrol*, gelbe Nadeln, F. 106—107°, Kp_{20}. gegen 200°, wenn der erwähnte Nitroalkohol im Vakuum destilliert wird. Die Reduktion des Dinitrostyrols zum Aldoxim gelang nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 41—43. [7/7.*].) Düsterbehn.

Arthur William Crossley u. **Henry Rondel Le Sueur**, *Substituierte Dihydrobenzole.* Teil I. *$\Delta^{2,4}$-Dimethyldihydrobenzol.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. **1902**. I. 195.) *3,5-Dichlor-1:1-dimethyl-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol*, $C_8H_{10}Cl_2$ = $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CCl}{CH_2 \cdot CCl}>CH$, Kp_{30}. 92°, D_{15}^{15}. 1,1394, magnetische Molekulardrehung 13,377 (bestimmt von **W. H. Perkin sen.**). Brechungswerte $\frac{\mu - 1}{d} p$ (t = 15,5°) für H_α 78,489, H_β 80,855, H_γ 82,420. Dispersion $H_\gamma - H_\alpha$ = 3,931. Die Verb. ist mit Dampf unter geringer Zersetzung flüchtig; zers. sich beim Aufbewahren unter Gelbfärbung und HCl-Entw. Sie entfärbt Brom in Chlf. anscheinend unter B. eines leicht zersetzlichen und nicht isolierbaren Dibromids. Mit HBr in Eg. entsteht Dimethyldihydroresorzinbromhydrat; HCl in Eg. liefert analog *Dimethyldihydroresorzinchlorhydrat*, $C_8H_{12}O_2 \cdot HCl$, rhombische Platten, erweichen bei 105°, geben Gas ab bei 126° und schm. bei 131° zu einer klaren, gelben Fl. Das Chlorhydrat ist sehr unbeständig und giebt leicht HCl ab. Bei Oxydation des Dichlordimethyldihydrobenzols mit HNO_3, Kaliumbichromat und H_2SO_4 oder $KMnO_4$ in der Wärme entstehen als Hauptprodd. a-Dimethylbernstein- und Dimethylmalonsäure, letztere aber wahrscheinlich nur durch weitergehende Oxydation der ersteren im Entstehungsmoment. Denn mit $KMnO_4$ in der Kälte ist Dimethylbernsteinsäure das einzige Oxydationsprodukt.

Dimethyl-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol, C_8H_{12} = $(CH_3)_2 \cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CH_2 \cdot CH}>CH$, D_{15}^{15}. 0,8153, magnetische Molekulardrehung (t = 15,4°) 11,024, Refraktionswerte $\frac{\mu - 1}{d} p$ (t = 14°)

für H_α 60,217, H_β 61,878, H_γ 62,928; Dispersion $H_\gamma - H_\alpha$ = 2,711 (bestimmt durch W. H. Perkin sen.). Die Verb. polymerisiert sich an der Luft und wird schließlich zu einer hellgelben, gelatinösen Masse. Bei Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte entsteht nur α-Dimethylbernsteinsäure. Brom wird in Chlf.- oder CCl_4-Lsg. addiert anscheinend unter B. eines *Dibromids*, $C_8H_{12}Br_2$, welches aber leicht HBr verliert und nicht isoliert werden konnte. Bei Einwirkung von HBr auf Dimethyldihydrobenzol in Eisessig entsteht *5-Brom-1,1-dimethyl-Δ^2-tetrahydrobenzol*, $C_8H_{13}Br$ = $(CH_3)_2C<{CH_2—CH \atop CH_2—CHBr}>CH$; klare farblose, stark nach Terpentin riechende Fl. (nicht krystallinisch, wie in der kurzen Mitteilung angegeben), Kp_{16}. 90,5°. Absorbiert an der Luft Feuchtigkeit u. zers. sich. Bei Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte liefert das Bromhydrat as-Dimethylbernsteinsäure, β-β-Dimethylglutarsäure und *α-Hydroxy-β-β-dimethylglutarsäurelakton*, $(CH_3)_2C<{CH(COOH) \atop CH_2——CO}>O$ (Perkin und Thorpe, J. Chem. Soc. London **75**. 56; C. **99**. I. 522), welch' letzteres bei weiterer Oxydation mit $KMnO_4$ in a-Dimethylbernsteinsäure übergeht. Beim Hinzufügen von $AgNO_3$ zu einer Lsg. des Laktons entsteht das *Ag-Salz der α-Hydroxy-β-β-dimethylglutarsäure*, $AgC_7H_{10}O_5$, als käsige Fällung. — *Dimethyldihydrobenzolnitrosochlorid*, C_8H_{12}·NOCl, entsteht beim Hinzufügen einer Mischung gleicher Volume Eg. und konz. HCl zu einer Lsg. des KW-stoffs in Amylnitrit. Seidige Nadeln aus Methylalkohol, F. 118,5—126° unter Zersetzung. (J. Chem. Soc. London **81**. 821—37. Juli. St. Thomas'-Hospital. Chem. Lab.) Fahrenhorst.

Martin Onslow Forster, *Studien in der Camphanreihe.* Teil IX. *Vergleichung des Bromnitrocamphans mit Bromnitrocampher.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 51.) Bei Einw. von Phenylhydrazin auf α-α-Bromnitrocampher entsteht neben Campherphenylhydrazon in kleiner Menge eine Substanz der Zus. $C_{16}H_{20}ON_2$, welche durch Vergleich mit einer auf anderem Wege dargestellten Probe (Claisen und Manasse, Liebig's Ann. **274**. 87; C. **93**. I. 981) als *Campherchinonphenylhydrazon* erkannt wurde. Die auf beiden Wegen erhaltenen Substanzen unterscheiden sich aber in der Krystallform; doch kann noch nicht entschieden werden, ob vielleicht stereoisomere Formen vorliegen. Die aus Bromnitrocampher erhaltene Verb. bildet hellgelbe, seidige Nadeln, F. unscharf 187—189°, die aus Campherchinon und Phenylhydrazin gewonnene lange, gelbe Prismen vom F. 183—190°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. L. in salpetriger S. enthaltender H_2SO_4 mit roter Färbung, welche schnell purpurn und endlich tief kirschrot wird; konz. HNO_3 bringt momentan eine schöne purpurrote Färbung hervor, dann wird die Lösung braun. (J. Chem. Soc. London **81**. 865—70. Juli. London. South Kensington. S. W. Royal College of Science.) Fahrenhorst.

J. T. Hewitt und **Alfred William George Woodforde**, *Bromnitroderivate des Fluoresceïns.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 213.) Zur Darst. von *Dinitrofluoresceïn* löst man 5 g Fluoresceïn in 100 ccm konz. H_2SO_4, fügt, ohne zu kühlen, 10 g HNO_3 (D. 1,36) hinzu und läßt stehen, bis ein Tropfen der Mischung beim Kochen mit überschüssigem NaOH eine rein blaue Färbung ohne Fluorescenz zeigt. Man gießt die Fl. in W., löst den Nd. in 10%/iger NaOH-Lsg., erhitzt auf dem Wasserbad, bis die Lsg. blau geworden ist, und fällt nach dem Abkühlen mit Essigsäure. — *2,7-Dibrom-4,5-dinitrofluoresceïn*, $C_{20}H_8O_9N_2Br_2$, wird bei ca. 270° dunkelrot, schm. aber nicht bis 310°; l. in A., Ä., Aceton und Pyridin. Das *Acetyl-* und *Benzoylderivat* schm. unter Zers.; beide bilden farblose Krystalle. — *4,5-Dibrom-2,7-dinitrofluoresceïn* färbt sich beim Erhitzen rot, schm. aber nicht bis 310°. *Acetylderivat*, bräunliche Nadeln, wl. in den meisten Lösungsmitteln. *Benzoylderivat*, $C_{34}H_{16}O_{11}N_2Br_2$, farblose Nadeln, röten sich beim Erhitzen; F. 300° unter Zers. —

In der wss. Lsg. der Na-Salze der beiden Dibromdinitrofluoresceïne bringen folgende Substanzen Fällungen hervor:

	2,7-Dibrom-4,5-dinitro-fluoresceïn	4,5-Dibrom-2,7-dinitro-fluoresceïn
Silbernitrat . . .	Orange; l. in h. W.	Karminrot; sl. in W.
Merkuronitrat . .	Flockig, rot; unl. in h. W., färbt sich beim Erhitzen karminrot	Scharlachrot, unl.
Bleiacetat . . .	Orange; l. in viel h. W.	Karminrot; sl. in W.
Merkurichlorid .	Keine Fällung.	Keine Fällung in k. verd. Lsg., Trübung beim Kochen.
Kupfersulfat . .	Orangegelb; wird beim Kochen krystallinisch	Graubraun; unl.
Kadmiumsulfat .	Orange; l. in h. W.	Rosarot; unl.
Aluminiumsulfat .	Orange; wl. in h. W.	Hellrot.
Chromchlorid . .	Schmutzigbraun.	—
Ferrichlorid . .	Flockig, orangebraun.	Rötlichbraun, flockig.
Ferrosulfat . . .	Flockig, orange.	Rötlichbraun.
Zinksulfat . . .	Keine Fällung.	Rot, krystallinisch; l. in W.
$BaCl_2$ und $CaCl_2$.	Orange, sl. in h. W.	Keine Fällung in k., karminrote, krystallinische in h. Lsg.
Magnesiumsulfat .	Keine Fällung.	Hellrosarot, flockig.

(J. Chem. Soc. London 81. 893—900. Juli. East London Technical College.) Fahrenh.

W. Scharwin, *Über einige Ketone und Oxime mit einem Tetrahydronaphtalinkern.* Im Anschluſs an die Arbeiten von V. Meyer und Scharwin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1940. 2862; C. **97**. II. 759. **98**. I. 102) über die Ketone und Ketoxime des Hexahydrobenzols hat der Vf. die analogen Derivate des 1,2,3,4- Tetrahydronaphtalins (Bamberger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1561) untersucht. Es zeigte sich, daſs das Tetrahydronaphtyl-6-methylketoxim nur in einer Form, das Tetrahydronaphtyl-6-phenylketoxim dagegen in einer *cis*- und einer *trans*-Modifikation erhältlich ist. — Zur Darst. des *1,2,3,4-Tetrahydronaphtyl-6-methylketons*, $C_{10}H_{11}\cdot CO\cdot CH_3$, überschichtet man 25 g $AlCl_3$ mit 200 g CS_2 und läſst unter ständigem Durchrühren und Kühlen mit W. eine Lsg. von 20 g Tetrahydronaphtalin und 13 g Acetylchlorid in 100 g CS_2 zutropfen. Schwach aromatisch riechende Fl.; Kp_{12} 152°; Kp_{760}. 289—291° unter teilweiser Zers. — *1,2,3,4-Tetrahydronaphtyl-6-methylketoxim.* Glänzende Nadeln aus verd. A.; F. 106° lieferte bei der Beckmann'schen Umlagerung *6-Acetamino-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin*; Nadeln; F. 107°; sll. in A.; unl. in Lg., Alkalien; gab bei einstündigem Kochen mit 45%iger Schwefelsäure, Essigsäure und (β-) 1,2,3,4-Tetrahydronaphtyl-6-amin. — Es lag demnach das Oxim in der *anti*-Form (I.) vor. — Das *1,2,3,4-Tetrahydronaphtyl-6-phenylketon*, $C_{10}H_{11}\cdot CO\cdot C_6H_5$, wurde bereitet durch Einflieſsenlassen einer Lösung von je 20 g Tetrahydronaphtalin und Benzoylchlorid in 50 g CS_2 in 1000 g CS_2, unter allmählichem Zusatz von 26 g $AlCl_3$. Zähe, gelbliche, schwach riechende Fl.; Kp_{12}. 222—223°; Kp_{760}. 375° unter merklicher Zers. — Liefert beim Oximieren in der Kälte ein aus A. krystallisierendes, bei 110—135° schm. Gemisch der beiden stereoisomeren Oxime, welches durch wiederholte fraktionierte Fällung der essigsauren und alkoh. Lsgg. getrennt werden konnte. — *anti*-

$$\text{I.}\ \begin{array}{c} C_{10}H_{11}\cdot C\cdot CH_3 \\ \| \\ HO\cdot N \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{c} C_{10}H_{11}\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \| \\ HO\cdot N \end{array} \qquad \text{III.}\ \begin{array}{c} C_{10}H_{11}\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \| \\ N\cdot OH \end{array}$$

1,2,3,4-Tetrahydronaphtyl-6-phenylketoxim (II.) Nadeln; F. 142°; schwerer l. als die *syn*-Form. — Gab bei der Beckmann'schen Umlagerung *6-Benzoylamino-1,2,3,4-*

tetrahydronaphtalin; seideglänzende Nadeln; F. 166—167°. — *syn-1,2,3,4-Tetrahydronaphtyl-6-phenylketoxim* (III.). Nadeln; F. 116°; färbt sich beim Schmelzen (wie auch das *anti*-Oxim) gelb. Die BECKMANNsche Umlagerung ergab Anilin und *1,2,3,4-Tetrahydronaphtalin-6-carbonsäure* vom F. 153° (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2511—15. 12/7. [2/7.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule Moskau.) STELZNER.

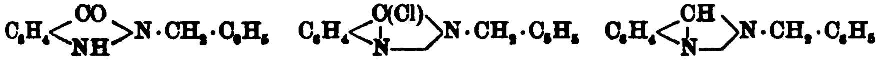
Clarence Smith, *Studien in der Tetrahydronaphtalinreihe.* I. *Die Diazoaminoverbindungen des ar-Tetrahydro-β-naphtalins.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 214.) Bei Einw. der Diazoniumsalze des m-Nitroanilins und m-Chloranilins auf *ar-Tetrahydro-β-naphtylamin* entstehen anscheinend ebenfalls Diazoamine; dieselben zers. sich aber langsam bei 0° und sofort bei gewöhnlicher Temperatur in zähe, dunkelrote Substanzen. (J. Chem. Soc. London **81**. 900—6. Juli. London. South Kensington. S. W. Royal College of Science.) FAHRENHORST.

Amé Pictet u. **A. Steinmann**, *Über Carbonsäuren des N-Phenylpyrrols.* Die vorliegende Abhandlung bildet eine Ergänzung der bereits von den Vff. im Arch. Sc. phys. nat. Genève **4**. [13] 342; C. **1902**. I. 1297) publizierten Beobachtungen. Unterwirft man neutrales, schleimsaures Anilin der trockenen Dest., so erhält man neben Phenylpyrrol u. Anilin zwei andere Verbb., die in folgender Weise gewonnen werden: Das Rohprod. wird mit HCl versetzt u. mit Wasserdampf behandelt. Den Destillationsrückstand filtriert man ab und behandelt ihn mit Chlf. Der unl. Teil ist *symm. Diphenylharnstoff* (vergl. auch FEIST, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1654; C. **1902**. I. 1357). Der vom Chlf. aufgenommene Körper ist *N-Phenylpyrrol-α-carbonsäureanilid*, $\begin{array}{l} HC\text{——}CH \\ HC\text{—}N(C_6H_5) \end{array}\!\!>\!C\cdot CO\cdot NHC_6H_5$; farblose Nadeln aus verdünntem A. F. 136°. Ll. in A., Ä., Eg. u. Chlf.; unl. in W. u. PAe.; zeigt in alkoh. Lsg. keine Fichtenspanrk. Durch Erhitzen mit alkoh. Kali auf 150° wird es zur *N-Phenylpyrrol-α-monocarbonsäure* verseift. Über die Zers. des schleimsauren Anilins bei 240° ist schon in oben citierter Abhandlung (vgl. C. **1902**. I. 1297) eingehend berichtet worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2529—34. 12/7. [24/6.] Genf. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Emil Fischer und **Richard Blochmann**, *Über einige neue Indazolderivate.* Nach E. FISCHER und O. SEUFFERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 795; C. **1901**. I. 1051) läfst sich das Anhydrid der o-Hydrazinobenzoësäure durch Behandlung mit $POCl_3$ und nachfolgende Reduktion in Indazol überführen; in gleicher Weise sind die Alkylhydrazinobenzoësäuren vom Typus $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CH_2\cdot R$, welche durch Reduktion der zugehörigen Alkylidenderivate $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot R$, leicht darstellbar sind, in *Iz*-2-Alkylindazole umzuwandeln. — Die *Benzyliden-o-hydrazinobenzoësäure*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$, gewinnt man durch Schütteln einer 50° w. Lsg. von salzsaurer o-Hydrazinobenzoësäure in 15—20 Tln. W. mit der theoretischen Menge Benzaldehyd. Die Angabe von WEDEKIND und STAUWE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1752; C. **98**. II. 340), dafs diese Hydrazinosäure infolge des störenden Einflusses des o-Substituenten mit dem Aldehyd nicht reagiert, ist demnach irrtümlich. — Schwefelgelbe Nädelchen aus Ä., die gegen 219° sintern und bei 227—228° (korr.) schm.; zwl. in k. A., Essigester, noch schwerer in Bzl. und Chlf.; kl. in PAe., W.; durch konz. Alkalien werden das Na-Salz in Nädelchen und das K-Salz in rhombenähnlichen Täfelchen gefällt. — Behufs Reduktion zur *β-Benzyl-o-hydrazinobenzoësäure*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, wurde die Benzalverb. in 20 Tln. W. suspendiert und mit etwa der 13-fachen Menge $2^1/_2$%igen Na-Amalgams behandelt. Nädelchen aus A. + W.; F. 134° (korr.) unter Gasentw.; wl. in Ä., Essigester, Bzl.; fast unl. in W.; konz. Laugen fällen die Alkalisalze als Öle, die

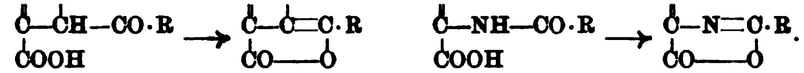
zu äufserst feinen Nädelchen erstarren. — Die S. geht durch einstündiges Erwärmen ihrer mit HCl gesättigten alkoh. Lsg., leichter noch durch $^{1}/_{4}$-stündiges Kochen ihrer Eg.-Lsg. in das *Anhydrid* (I.) über. Nadeln aus A. + W.; F. 180,5° (korr.), ll. in A., Eg., schwerer in Chlf., Bzl., Ä., PAe. — Durch 4-stündiges Erhitzen dieses An-

I. II. III.

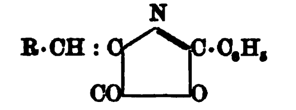
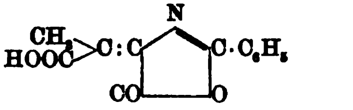


hydrids mit der 7-fachen Menge $POCl_3$ auf 120—125° gewinnt man das *Ix 2-Benzyl-3-chlorindazol* (II.); kleine Prismen aus wenig PAe.; F. 47,5° (korr.); $Kp._{0,85}$, ca. 132—134° (Bad 160°); fast. unl. in W., sonst sll. — Geht durch Reduktion mit Zinkstaub + konz. Salzsäure in *Ix-2-Benzylindazol* (III.) über; grofse Prismen aus Lg.; F. 73° (korr.); sll., aufser in W. und Lg.; schwache Base. — Pikrat. Kleine gelbe Prismen aus Bzl.; F. 167° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2315—19. 12/7. [21/6.] I. Chem. Inst. der Univ. Berlin.) STELZNER.

E. Erlenmeyer jun., *Über Azlaktone und die Überführung der Brenztraubensäure in Methylbrenztraubensäure.* Wie der Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2036; C. **1900**. II. 441) gezeigt hat, kondensieren sich Aldehyde mit Hippursäure primär zu SS. vom Typus $R\cdot CH:C(COOH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, welche sich dann weiterhin in Oxazolonderivate (I.) umwandeln, für welche der Vf. die Bezeichnung „(β)-Azlaktone" vorschlägt. Letztere Rk. ist analog der B. α,β-ungesättigter (THIELE, LIEBIG's Ann. **319**. 144; C. **1902**. I. 101) Laktone aus γ-Ketonsäuren:



Erwärmt man ein Gemisch von *Hippursäure*, $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$, *Brenztraubensäure*, $CH_3\cdot CO\cdot COOH$, und Na-Acetat mit 3 Mol-Gew. Essigsäureanhydrid so lange, bis keine Brenztraubensäure mehr nachweisbar ist, wäscht den entstandenen hellgelben Krystallbrei mit W. aus, l. ihn in Soda, entfärbt mit Tierkohle und erwärmt mit Salzsäure, so bildet sich die in W. l., durch ihr Ba-Salz charakterisierbare S. $HOOC\cdot C(CH_3):C(COOH)\cdot N:C(OH)\cdot C_6H_5$, welche sich dann zu dem *Azlakton* (II.)

I.  II. 

anhydrisiert. Letzteres (Krystalle aus Lg.; F. 157°; vgl. HOFFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2554) zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit Salzsäure in Benzamid (bezw. Salmiak + Benzoësäure), *Methylbrenztraubensäure*, $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOH$, und Kohlensäure. Die beiden letztgenannten SS. sind Zersetzungsprodd. zunächst entstandener *Methyloxalessigsäure*, welche nach W. WISLICENUS und ARNOLD (LIEBIG's Ann. **246**. 329) leicht in dieser Weise zerfällt. — Die neue Rk. stellt mithin eine Überführung der Brenztraubensäure in Methylbrenztraubensäure dar; ihre Anwendung für analoge synthetische Zwecke scheint aber dadurch beschränkt zu sein, dafs nicht alle γ-Ketonsäuren mit Hippursäure kondensierbar sind. Als *Phenylbrenztraubensäure*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOH$, und die aus derselben erhältlichen α-Oxolaktone mit Hippursäure, Na-Acetat und Essigsäureanhydrid erwärmt wurden, wirkte die Hippursäure nicht ein; die Phenylbrenztraubensäure trat anscheinend mit sich selbst in Rk., und aus den Oxolaktonen bildeten sich Acetylverbb., deren FF. so niedrige sind, dafs die CH_3CO-Gruppe an Sauerstoff gebunden sein dürfte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2483—86. 12/7. [25/6.] Chem. Inst. von ERLENMEYER u. KREUTZ. Strafsburg i. E.)

STELZNER.

R. Fosse, *Oxydierende Eigenschaften eines Pyranols.* Bei dem Versuch, durch Einw. von HJ auf Dinaphtopyranol das Hypojodit des Dinaphtopyranoxoniums im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CHOH\\O\end{smallmatrix}>C_{10}H_6 + HJ = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CH\\|\\O\cdot J\end{smallmatrix}>C_{10}H_6 + H_2O$$

darzustellen, erhielt Vf. nicht die erwartete Verb., sondern *Dinaphtopyranoxoniumtrijodid* unter gleichzeitiger Reduktion eines weiteren Mol. Pyranol zu *Dinaphtopyran*:

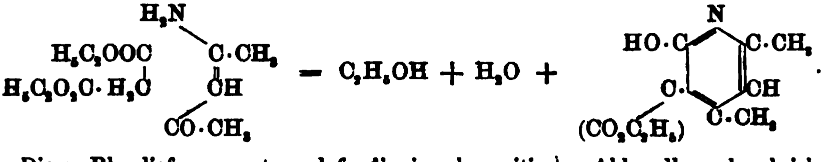
$$2C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CHOH\\O\end{smallmatrix}>C_{10}H_6 + 3HJ = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CH_2\\O\end{smallmatrix}>C_{10}H_6 + C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CH\\|\\O\cdot J_3\end{smallmatrix}>C_{10}H_6 + 2H_2O.$$

Äquimolekulare Mengen von Dinaphtopyranol u. Diphenopyranol reagieren beim Kochen ihrer essigsauren Lsg. am Rückflußkühler nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CHOH\\O\end{smallmatrix}>C_{10}H_6 + C_6H_4<\begin{smallmatrix}CHOH\\O\end{smallmatrix}>C_6H_4 =$$
$$C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CH_2\\O\end{smallmatrix}>C_{10}H_6 + C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\O\end{smallmatrix}>C_6H_4 + H_2O.$$

Es bildet sich *Dinaphtopyran* und *Diphenopyron (Xanthon)*. — Ebenso wie die Pyranoxoniumsalze besitzt auch das Dinaphtopyranol oxydierende Eigenschaften. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 39—41. [7/7.*].) DÜSTERBEHN.

E. Knoevenagel u. **W. Cremer**, *Synthesen in der Pyridinreihe (V. Mitteilung). Über die Einwirkung von Malonester und Malonamid auf Aminoacetylaceton.* Nach KNOEVENAGEL und FRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 767; C. **98**. I. 1122) entsteht durch Einw. von 1 Mol. Malonester auf 1 Mol. β-Aminocrotonester bei Ggw. von Na-Alkoholat ein Dioxypikolincarbonsäureester. Es blieb damals fraglich, ob an der bei der Rk. stattfindenden Alkoholabspaltung die beiden Carboxäthyle des Malonesters oder je eine Carboxäthylgruppe des Malonesters und β-Aminocrotonesters sich beteiligten. Durch die vorliegende Abhandlung ist die letztere Möglichkeit wahrscheinlich gemacht worden. Wenn man nämlich statt des β-Aminocrotonesters Aminoacetylaceton auf Malonester wirken läßt, so erfolgt unter Alkohol- und Wasserabspaltung B. eines Oxylutidincarbonsäureesters im Sinne folgender Gleichung:

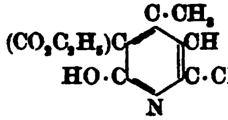


Diese Rk. ließ vermuten, daß die in oben citierter Abhandlung beschriebene Pyridinsynthese noch verallgemeinerungsfähiger ist, und es zeigte sich, daß noch leichter als Malonester auch Malonamid mit Aminacetylaceton reagiert; ebenso nach einer Unters. von GUARESCHI (C. **99**. I. 289) Cyanessigester sowohl mit Acetylaceton bei Ggw. von NH_3, als auch mit Aminoacetylaceton.

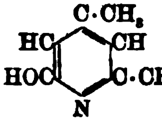
Kondensation von Malonester mit Aminoacetylaceton. Man erhitzt 1 Mol. reinen Malonester mit 1 Mol. Aminoacetylaceton und einem Atomgewicht Na, in absol. A. gelöst, 4—5 Stdn. unter Rückfluß, verjagt den A. und saugt das sich abscheidende Na-Salz ab. Mit verd. HCl gewinnt man sodann das Kondensationsprod., den *α-Oxy-α'-γ-lutidin-β-carbonsäureester*, $C_{10}H_{13}O_3N$ (I.), Tafeln aus W. oder Nadeln aus A. vom F. 136°; ll. in h. A., Eg.; wl. in k. W., Ä. und Lg. Reagiert nicht mit salpetriger S. und Hydroxylamin. Chlorhydrat, F. 95°. Als Nebenprod.

erhält man bis zu 18 % der freien *α-Oxy-α′-γ-lutidin-β-carbonsäure*, $C_8H_9O_3N$. Außerdem entsteht sie auch durch Verseifen des Esters mit Säuren oder Alkalien. F. 254°; swl. in h. W. und A., Chlf. und Bzl.; l. in konz. HCl, sowie in NH_3 und Sodalsg. — *α-Oxy-α′-γ-lutidin (Pseudolutidostyril)*, C_7H_9ON (II.), entsteht durch Erhitzen der S. auf 260° unter CO_2-Entw. Nadeln durch Sublimation vom F. 180°. Entsteht auch beim Kochen des Esters mit 20%iger HCl. Identisch mit Pseudolutidostyril.

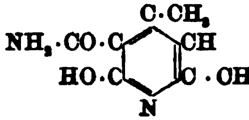
I.



II.



III.



Kondensation von Malonamid mit Aminoacetylaceton. Gleiche Moleküle der Komponenten werden 4 Stdn. auf 160—165° erhitzt. Durch Umkrystallisieren aus h. W. erhält man das *α-Oxy-α′-γ-lutidin-β-carbonamid*, $C_8H_{10}O_2N_2$ (III.), F. 224°. Verliert bei 110° ein Molekül Krystallwasser. L. in h. W., A. und Chlf., in HCl und NaOH; wl. in Bzl. und Ä., CS_2. Durch Verseifen mit sehr konz. Alkalien (50 %) geht es in die schon bekannte *α-Oxy-α′-γ-lutidin-β-carbonsäure* über. — Durch Erhitzen mit 25%iger HCl zerfällt das Amid unter CO_2-Abspaltung in *α*-Oxy-*α′*-*γ*-lutidin (F. 180°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2390—96. 12/7. [23/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

S. Gabriel u. J. Colman, *Über 4-Oxyisocarbostyril*. Die Überführung des *Phtalylglycinesters* (I.) in *4-Oxyisocarbostyril-3-carbonsäuremethylester* (II.) (Vff., Ber. Dtsch.

$$\text{I.}\quad C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}{>}N\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5 \qquad \text{II.}\quad C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{———}NH}{C(OH):\overset{|}{C}\cdot CO_2CH_3}}$$

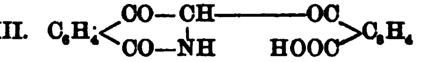
chem. Ges. **33**. 983; C. **1900**. I. 1018) durch Erhitzen mit Na-Methylatlsg. auf 100° nimmt man am besten in verschraubbaren Kupferflaschen vor; die Ausbeute beträgt dann 66—75 g des Isochinolinderivats aus 100 g Phtalylglycinester. — Die Überführung des Esters II. in *4-Oxyisocarbostyril* (III.) läßt sich bequemer als mit HBr (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 996; C. **1900**. I. 1021) durch 1-stündiges Kochen von 50 g Ester mit einem Gemisch von je 250 ccm konz. Schwefelsäure und W. erreichen. — Beim 1-stündigen Erhitzen mit CH_3J und Na-Methylatlsg. in einer H-Atmosphäre auf 100° lieferte das Oxyisocarbostyril in kleiner Menge das *4-Methoxyisocarbostyril* (IV.); verfilzte Nadeln aus Aceton + PAe.; F. 171°; giebt beim Kochen mit 8 Tln. $POCl_3$ das von den Vff. schon l. c. beschriebene *4-Methoxy-1-chlorisochinolin* (V.) vom F. 77°. — Gekühlte, rote, rauchende Salpetersäure oxydiert das

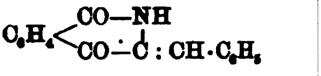
$$\text{III.}\ C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}NH}{C(OH):\overset{|}{C}H}} \qquad \text{IV.}\ C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{———}NH}{C(OCH_3):\overset{|}{C}H}} \qquad \text{V.}\ C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(Cl)\text{═══}N}{C(OCH_3):\overset{|}{C}H}}$$

4 Oxyisocarbostyril zu dem früher aus Carbindigo gewonnenen *Phtalonimid* (VI.); gelbe, spitze Nadeln aus W., die bei 206° sintern und bei 224° unter Aufschäumen schm. — Als 2 g Oxyisocarbostyril mit 10 g Phtalsäureanhydrid auf 240° erhitzt wurden, entstand unter Aufschäumen (Abspaltung von W.) eine dunkelrote Schmelze, die sich mittels sd. A. vom Überschuß des Anhydrids befreien ließ. Das ungel. gebliebene *Phtalidderivat* (VII.) krystallisierte aus Äthylbenzoat in flachen, dunkel-

$$\text{VI.}\ C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{—}NH}{CO\text{—}\overset{|}{C}O}} \qquad \text{VII.}\ C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{—}C\text{═══════}C\text{—}}{CO\text{—}\overset{|}{N}H}}\quad O{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{}{CO}}{>}C_6H_4$$

rotgelben Nadeln; F. ca. 314°; kl. in A., l. in ca. 100 Tln. Eg., viel leichter in Äthylbenzoat. — Von w. 33%iger Kalilauge wird es langsam mit gelber bis gelbroter Farbe gel.; säuert man die h. verd. Lsg. mit Salzsäure an, so scheidet sie regeneriertes 4-Oxyisocarbostyril ab; gießt man sie dagegen in Eg., so fällt ein Gemisch von (VII.) mit *4-Oxyisocarbostyril-3-phtaloylsäure* (VIII.) aus. Ammoniak löst aus dem Gemenge die S. mit gelber Farbe heraus; die mit Kali versetzte, nunmehr gelbrote Lsg. liefert beim Eingießen in Eg. die Verb. VIII. in schwach gelblichen Blättchen, die bei 265° noch nicht schm. — 4-Oxyisocarbostyril (2 g) u. Benzaldehyd (5 ccm) reagierten bei 170° nicht miteinander; als aber ein Tropfen Pyridin hinzugefügt wurde, bildete sich unter Aufschäumen eine granatrote Lsg., die nach 15 Min. beim Erkalten zu einem Brei citronengelber Nadeln erstarrte, denen sich nach 48 Stdn. Krystallkörner beimischten. Beim Auskochen des Produkts mit A. (50 ccm) blieben letztere ungel.; aus wenig Eg. wurden schief abgeschnittene, gelbe, flache Prismen vom F. 193—194° gewonnen, die sich als *3-Benzal-4-oxyisocarbostyril* (IX.) erwiesen.

VIII. 

IX. 

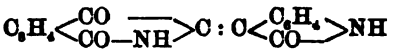
Aus der alkoh. Mutterlauge krystallisierten citronengelbe, gekrümmte Nädelchen, die bei 165° schm., nach längerem Erhitzen auf 170° wieder erstarrten und dann, aus A. umgel., den F. 193° der Benzalverb. zeigten.

Isatin kondensiert sich nach BAEYER mit Indoxyl zu Indirubin:

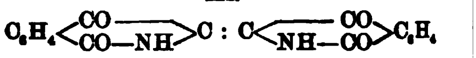
$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}{>}CH_2 + OC{<}{}^{C_6H_4}_{CO-}{>}NH = C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}{>}C:C{<}{}^{C_6H_4}_{CO-}{>}NH + H_2O;$$

analog gewinnt man durch Erhitzen des 4-Oxyisocarbostyrils, das eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Indoxyl besitzt, durch Erhitzen mit Isatin auf 210° das *Carbindirubin* (X.). Rotbraune Nädelchen, bezw. mahagonibraunes Pulver; F. 297—299°; swl. in A., Eg., leichter in Äthylbenzoat und Anilin; liefert mit Ammoniak + Zinkstaub eine gelbe Lsg. — Durch Kondensation des 4-Oxyisocarbostyrils mit Phtalonimid mußte sich *Carbindigo* synthetisieren lassen, für welchen die Vff. schon früher die Formel XI. angenommen haben. Als die Komponenten in einer CO_2-Atmosphäre

X.



XI.



1 Stde. auf 210° erhitzt wurden, färbte sich die M. rötlich, dann dunkelrot, schließlich fast schwarz mit grünem Reflex; beim Auskochen mit Äthylbenzoat hinterblieb das Hauptprod. der Rk. als schwarzes Pulver; aus dem roten Filtrat fielen nur sehr geringe Quantitäten Carbindigo aus. — Für die Oxydation des 4-Oxyisocarbostyrils zu Carbindigo, welche früher in alkal. Lsg. durch den Luftsauerstoff, bezw. in saurer Lsg. durch $FeCl_3$ bewirkt wurde, ist auch K-Dichromat verwendbar; recht gute Ausbeuten erzielt man ferner mit Wasserstoffsuperoxyd, wenn man eine Lsg. von 5 g des Isochinolinderivats in 250 ccm h. 20%iger Salzsäure allmählich mit 50 ccm w. 2,2%iger H_2O_2-Lsg. vermischt und den ausfallenden zinnoberroten Nd. (3,1 g) sofort abfiltriert. Das Filtrat enthält, neben anderen Körpern, Phtalonimid. — Als Zwischenprod. tritt bei diesen Oxydationen ein *Dihydrocarbindigo*, $C_{18}H_{12}O_4N_2$, auf, den man am besten wie folgt darstellt: Man fügt eine heiße Lsg. von 0,3 g K-Dichromat in 25 ccm W. zu einer Lsg. von 1 g Oxyisocarbostyril in 100 ccm 20%iger Salzsäure; die Fl. färbt sich momentan dunkel und scheidet gleich darauf ein orangegelbes, aus mkr. Nädelchen bestehendes Pulver ab, welches man sofort abfiltriert, mit h. Salzsäure, dann mit W. wäscht und über Schwefelsäure trocknet. Das Dihydroprod. ergiebt beim Eindampfen mit Ammoniak eine dunkle M., aus welcher SS. Carbindigo

abscheiden. Bei weiterer Oxydation mit K-Dichromat liefert es gleichfalls Carbindigo; andererseits läfst es sich durch Zufügen von Oxyisocarbostyril zu einer Suspension von frisch gefälltem Carbindigo in 20%$_0$iger Salzsäure erhalten. — Erwärmt man Carbindigo mit Kalilauge in einer H-Atmosphäre, so bildet sich lediglich das dunkle K-Salz des Farbstoffs; läfst man die Luft hinzutreten, so wird Sauerstoff absorbiert, die Fl. färbt sich orangegelb, Ammoniak entweicht, und Salzsäure fällt nunmehr einen gelbbraunen, schlammigen Nd., während das Filtrat Phtalsäure enthält. — Nach 2-stündigem Erhitzen von 6 g Carbindigo mit 3 g rotem Phosphor und 40 ccm HJ auf 170° ist ein Brei grünlichgelber Blättchen (5,5 g) entstanden, die nach dem Waschen mit W. beim Trocknen bräunlich werden. Das in Eg. nur spurenweise l., sonst unl. Prod. wird von h. verd. Kalilauge mit brauner bis orangeroter Farbe aufgenommen; beim Erkalten scheidet sich ein K-Salz als braunes bis gelbes Krystallmagma (u. Mkr. Geflecht gewellter Fasern) ab. Durch Erwärmen mit ca. 50%$_0$iger Schwefelsäure auf 140° liefert dieses Salz eine *Verbindung* $C_{18}H_{12}O_2N_2$; gelbliche, glasglänzende Nadeln, die nach dem Trocknen zimmt- bis erdbeerfarben erscheinen, sich oberhalb 300° dunkelrot färben, bei noch höherer Temperatur sintern und bei 390—395° zu einer schwarzroten Fl. schm.; mit H_2O_2 wird Carbindigo zurückerhalten. — Das Molekulargewicht des Carbindigos war bisher noch nicht bekannt. Für die Annahme, dafs dieser hochschm. Farbstoff an Stelle von (XI.) die monomolekulare Formel (XII.) eines 1,4-Isochinolinchinons besitzt, liefs sich anführen, dafs das Pyridochinon (XIII.; KUDERNATSCH, Monatshefte f. Chemie **18**. 624; C. **98**. I. 250)

XII. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO-CH\\ CO-N\end{matrix}$ (CH‖N)   XIII. $N{<}\begin{matrix}CO-CH\\ CH-CO\end{matrix}{>}C\cdot OH$

ebenfalls erst oberhalb 200° verkohlt; ferner schien es möglich, dafs das gelbe Dihydroprod. $C_{18}H_{12}O_4N_2$ einen chinhydronähnlichen Körper darstellte. Andererseits wiesen die — allerdings keine gute Ausbeute ergebende — Synthese aus Oxyisocarbostyril und Phtalonimid, sowie die B. einer Verb. $C_{18}H_{12}O_2N_2$, deren Formel nicht halbiert werden kann, bei der Reduktion mit HJ auf die Richtigkeit der dimolekularen Formel hin. Letztere darf nunmehr als sichergestellt gelten, nachdem es BECKMANN gelungen ist, mit Hilfe seines neuen Dampfstromapp. (Z. physik. Ch. **40**. 127; C. **1902**. I. 965) in sd. Nitrobenzol das Mol.-Gew. des Carbindigos zu 313 bis 335 zu bestimmen, während die Formel $C_{18}H_{10}O_4N_2$ den Wert 318 verlangt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2421—30. 12/7. [20/6.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

Amé Pictet und **E. Patry**, *Über die Einwirkung von Alkalien auf die Phenanthridin- und Akridinjodmethylate.* DECKER fand (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3326), dafs Chinolinjodmethylat durch Alkalien in der Wärme unter B. von N-Methylchinolin und einer scharf riechenden Base (N-Methyldihydrochinolin) zersetzt wird; ähnlich verläuft die Rk. in der Pyridinreihe. Die Vff. konstatierten, daß die Rk. auch bei den quaternären Ammoniumsalzen des Phenanthridins und Akridins zu beobachten ist. Versetzt man eine wss. Lsg. von Phenanthridinjodmethylat mit überschüssigem NaOH, so fällt die von PICTET und ANKERSMIT (LIEBIG's Ann. **266**. 149) als Methylhydroxyd beschriebene Verb. $C_{13}H_9N\cdot CH_3OH$ (F. 109°) aus; leitet man dann Wasserdampf durch die Fl., so geht ein farbloses, zu Blättchen erstarrendes Öl über, während aus der rückständigen alkalischen Lsg. farblose Nadeln auskrystallisieren. Beide Verbb. haben den F. 108°, sind aber verschieden. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Körper erwies sich identisch mit dem von den Vff. durch Oxydation von Phenanthridinmethylhydroxyd (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1962), sowie von GRAEBE und WANDER aus Kaliumphenanthridon erhaltenen *N-Methylphenanthridon* (I.). Das flüchtige, basische Prod. dagegen zeigte die Eigenschaften des *N-Methyldihydrophenanthridins* (II.). Nadeln aus A.; F. 108°. L. in verd. SS. ohne

$$\text{I.}\ \begin{array}{l}C_6H_4\cdot CO\\ |\qquad\ \ |\\ C_6H_4\cdot N\cdot CH_3\end{array}\qquad\qquad \text{II.}\ \begin{array}{l}C_6H_4\cdot CH_2\\ |\qquad\ \ |\\ C_6H_4\cdot N\cdot CH_3\end{array}$$

Fluoreszenz, unl. in Alkalien; l. in A. und Ä. mit blauvioletter Fluoreszenz. Bei der Oxydation liefert es Methylphenanthridon; dieselbe erfolgt schon beim kurzen Liegen an der Luft. Die Vff. konnten aus diesem Grunde keine scharfen Analysenzahlen für das Methylphenanthridin bekommen. Die Zers. des Phenanthridinjodmethylats erfolgt nach der Gleichung:

$$2\begin{array}{l}C_6H_4\cdot C\cdot H\\ |\qquad\ \ \|\\ C_6H_4\cdot N(CH_3J)\end{array} + 2KOH = \begin{array}{l}C_6H_4\cdot CH_2\\ |\qquad\ \ |\\ C_6H_4\cdot N\cdot CH_3\end{array} + \begin{array}{l}C_6H_4\cdot CO\\ |\qquad\ \ |\\ C_6H_4\cdot N\cdot CH_3\end{array} + 2KJ + H_2O.$$

Akridin giebt eine ähnliche Spaltung. Die beiden Prodd. lassen sich ebenfalls durch Wasserdampfdestillation trennen. Der nicht flüchtige Teil stellt *N-Methylakridon* (F. 201°) (vgl. J. pr. Chem. [2] **45**. 161; LIEBIG's Ann. **276**. 47) dar, der flüchtige erwies sich als *N-Methyldihydroakridin*, $C_{14}H_{13}N$. Krystalle aus A. vom F. 96°; unl. in SS., Alkalien und W. An der Luft oxydiert es sich zu Methylakridon. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2534—37. 12/7. [24/6.] Genf. Chem.-pharmaz. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

T. E. Thorpe u. George Stubbs, *Taxin*. (Kurzes Ref. nach Proceedings. Chem. Soc., s. S. 219.) *Taxin* ist in den grünen Blättern von Taxus baccata zu ca. 0,18% enthalten; es ist geruchlos und besitzt einen sehr bitteren Geschmack; F. 82° unter schwacher Zersetzung, l. in Ä., Aceton, A., Chlf., Bzl., unl. in W. und PAe., l. in schwachen SS., aus der Lsg. wird es durch Alkalien als weifse, voluminöse M. gefällt. Die Verb. krystallisiert nicht. In der salzsauren Lsg. bringen Jod in KJ eine schokoladenbraune, Merkurijodid in KJ eine weifse, Phosphormolybdänsäure eine gelbe, Platinchlorid eine hellgelbe, Goldchlorid eine kanariengelbe, voluminöse, in W. swl., KJ und Wismutjodid eine orangerote, Pikrinsäure eine gelbe u. $HgCl_2$ eine weifse Fällung hervor. H_2SO_4 allein giebt eine braune bis rötlichblaue, mit wenig HNO_3 eine dunkelrosarote, mit Molybdänsäure eine dunkelviolette und mit Kaliumdichromat eine rotblaue Färbung; konz. HNO_3 liefert eine hellbraune und konz. HCl keine Färbung. — Von Salzen des Taxins wurden analysiert das Chlorhydrat, $C_{37}H_{51}O_{10}N\cdot HCl$, und das Sulfat, $(C_{37}H_{51}O_{10}N)_2\cdot H_2SO_4$. Das Jodmethylat schm. bei ca. 121°. (J. Chem. Soc. London **81**. 874—83. Juli. London. The Government Laboratory.) FAHRENHORST.

Richard Möhlau, K. Klimmer und Edm. Kahl, *Über Farbstoffe der Capriblaugruppe*. (Schlufs.) (Vgl. das Ref. S. 377.) *Dimethylphenyldiamidophenotolazoxoniumchlorid*, $C_{21}H_{20}ON_3Cl$, aus p-Nitrosodiphenylaminchlorhydrat und Dimethylamidokresol in Eg.-Lsg. dargestellt, bildet ein krystallinisches, indigoblaues Pulver; es ist in W. swl., in A., Aceton, Eg. mit blauer Farbe l.; konz. Schwefels. löst mit grüner Farbe, die beim Verd. in Blau umschlägt. Durch Alkalien und Ammoniak wird die Lsg. violett. — *asymm.-Dimethyldiamidophenotolazoxoniumchlorid*, $C_{15}H_{16}ON_3Cl$, entsteht aus Dimethylamidokresol und Chinondichlordiimid in A. bei 40°. Es krystallisiert mit $1H_2O$; in W., A., Aceton, Eg. ll. Die alkoh. Lsg. wird durch Alkalien u. Ammoniak rot und zeigt dann schwach-gelbe Fluoreszenz. In wss. Lsg. bewirkt NaOH die Fällung der Base als rotbraunen, ätherl. Körper. Konz. Schwefelsäure löst mit schwarzvioletter Farbe, die beim Verd. erst rot, dann violett, schliefslich blau wird. — *asymm.-Dimethyldiamidotolunaphtazoxoniumchlorid*, $C_{19}H_{18}ON_3Cl$, entsteht aus salzsaurem α-Naphtylamin und salzsaurem Nitrosodimethylamidokresol in sd. essigsaurer Lsg. Der Farbstoff krystallisiert aus HCl-haltigem W. in grünen Nadeln; ll. in W., A., Aceton, Pyridin mit rotstichig blauer Farbe. Verd. SS. verändern die Nüance der Lsg. nicht. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die

beim Verd. gelb wird. Alkalien scheiden die freie Base, *Dimethylamidotolamidonaphtazoxoniumanhydrid*, $C_{18}H_{17}O_4N_3$, ab, die aus A. in orangeroten Nadeln krystallisiert. (Z. f. Farben- und Textilchemie 1. 354—56. 2/7. [Mai.] Dresden. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Physiologische Chemie.

P. **Mazé**, *Untersuchungen über die Art der Ausnutzung des ternären Kohlenstoffs durch Pflanzen und Mikroben.* In einer früheren Mitteilung hatte Vf. festgestellt, auf welche Weise Eurotiopsis Gayoni seinen C dem invertierten Zucker u. dem A. entnimmt; die vorliegende Abhandlung enthält seine Studien über die Art der *Assimilation einiger anderer ternärer Nahrungsstoffe.* Die Verdauungsvorgänge, welche die Einverleibung von ternärem C durch den lebenden Organismus herbeiführen, hängen von der den Pilzen dargebotenen Nahrung ab. Die elementare Zus. des Myceliums war eine konstante für die vier studierten Nährstoffe: Zucker, A., Glycerin und Milchsäure. Dieselben werden in mehr oder weniger grofser Menge zu Aldehyd abgebaut, welcher den ausgenutzten Anteil eines jeden der Nahrungsstoffe ausmacht; darin besteht die Verschiedenheit des Digestionsverlaufs. Eurotiopsis kann sich auch auf Kosten anderer ternärer Verbb. entwickeln, wie z. B. von Bernstein- und Essigsäure, die nicht so leicht zu Äthylaldehyd sich reduzieren lassen. Bei der Ausnutzung bilden sich zugleich CO_2 und W. Der respiratorische Quotient ist also eine Funktion dieses Abbaues; sein Wert war keinesfalls ein konstanter, variierte vielmehr für ein u. dasselbe Nahrungsmittel nach dem Alter der Kulturen und steht mit der elementaren Zus. des Mycels in dessen verschiedenen Entwickelungsstadien im Zusammenhang. Er ist die Resultante der CO_2-Entw. u. der O-Absorption. Der chemische Vorgang der Assimilation ist so aufzufassen, dafs z. B. aus 1 Mol. $C_6H_{12}O_6$ durch Oxydation mittels O_2 sich 2 Mol. $C_2H_4O_2$, 2 CO_2 und 2 H_2O bilden. Für 2 Mol. CO_2 mufs ein absorbiertes O-Molekül gerechnet werden. Vf. hat den respiratorischen Quotient für die von ihm geprüften Nährstoffe berechnet.

Eurotiopsis vergärt den Zucker mit einer der Hefewirkung vergleichbaren Energie und ist zugleich fähig, alle Prodd. der alkoh. Gärung zu assimilieren: A., Glycerin, Bernsteinsäure. Dies war schon von LABORDE festgestellt worden. Vf. beabsichtigte aber auch zu beweisen, dafs dort, wo man nur das Verschwinden des Zuckers und die entsprechende Produktion von lebender Substanz konstatiert, dies trotz jeder Produktion von A., Aldehyd und vielleicht Milchsäure stattfindet, oder mit anderen Worten: wenn die Gärungsprodd. sich in den Geweben der Pflanzen oder im umgebenden Mittel anhäufen, so geschieht dies nicht deshalb, weil sich nicht ausnutzbare Rückstände bilden, sondern vielmehr, weil das lebende Wesen unter Bedingungen gesetzt ist, welche es daran hindern, Vorteil aus der Arbeit zu ziehen, welche es vollbringt. (Ann. Inst. Pasteur 16. 433—51. 25/6.) PROSKAUER.

G. **Hüfner**, *Über das Gesetz der Verteilung des Blutfarbstoffes zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff.* Die Giftwirkung des CO besteht bekanntlich darin, dafs es infolge seiner gröfseren Reaktionsgeschwindigkeit auch bei Ggw. grofser O_2-Mengen den überwiegenden Teil des Hämoglobins mit Beschlag belegt. Es handelt sich hier um ein Problem der Theorie der Massenwirkung, welches Vf. bereits vor Jahren entwickelt u. experimentell untersucht hat. Die Unters. wurde damals bei einer Temperatur von 10° durchgeführt; Vf. hat sie jetzt mit vervollkommneten Methoden für eine Versuchstemperatur von 37,5° wiederholt. Das Verhältnis der Reaktionskonstanten des Sauerstoffs (k) und des CO (k') mit dem Hämoglobin, $\varkappa = \frac{k}{k'}$, für welches in der früheren Arbeit der Wert 0,00506 gefunden worden war, ergab sich jetzt zu

0,00501; *x* ist also rund = 0,005. Mittels dieser Zahl läfst sich für jedes mögliche Verhältnis, in welchem CO und O_2 in der Hämoglobinlsg., resp. in der überstehenden Atmosphäre vorhanden sein können, die Verteilung des Farstoffes zwischen CO und O_2 berechnen. Vf. teilt die bezügliche Kurve mit. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 87—99. 12/6. Tübingen.) BURIAN.

Albrecht Bethe, *Über einige Edukte des Pferdegehirns*. Von Häuten und Gefäfsen befreites, fein zerhacktes Pferdegehirn wurde mit etwas W. und viel $CuCl_2$ angerührt, nach mehrtägigem Stehen Kalilauge bis zur deutlichen Violettfärbung zugefügt und nach Ablauf eines weiteren Tages A. zugesetzt; die zu einem Kuchen verklebenden Flocken, die durch den A. ausgefällt wurden, rieb man mit HCl an, und behandelte sie abermals mit Kalilauge u. Alkohol. Nach drei- bis viermaliger Wiederholung der Prozedur wurde der Kuchen mit Essigsäure angesäuert, mit A. entwässert und in Chlf. gelöst. Die filtrierte, dunkelgrüne Lsg. wurde eingeengt und vorsichtig mit Ä. versetzt, wobei sich in der dunkelgrünen, äther. Lsg. ein feiner grüner Nd. ausschied.

1. Der Niederschlag. Derselbe enthält drei Körper, welche dadurch getrennt werden, dafs die Chlf.-Lsg. des Nd. in h. A. eingerührt wird. Hierbei scheidet sich die Kupferverb. von *Aminocerebrininsäureglucosid* ab, welche nach mehrfachem Umfällen durch Zusatz von HCl zu der h. alkoh. Lsg. zerlegt wird; beim Erkalten krystallisiert das genannte Glucosid aus, es wird zur Beseitigung P-haltiger Verunreinigungen in das Barytsatz übergeführt, aus letzterem durch CO_2 in Freiheit gesetzt und aus A. umkrystallisiert. Das farblose Filtrat von der oben erwähnten heifs gefällten Kupferverb. erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei der aus einem Gemenge von *Phrenin* und *Cerebrininphosphorsäure* besteht, welche durch Zusatz von aufgeschlämmtem Baryt zu der h. alkoh. Lsg. der Krystalle voneinander geschieden werden. Das Phrenin fällt nämlich dabei als Barytsalz aus, das, in A. suspendiert, durch H_2SO_4 zerlegt wird (Reinigung des freien Phrenins durch Lösen in Chlf. und Fällen mit Ä., Umkrystallisieren aus A.), während die Cerebrininphosphorsäure in Lsg. bleibt und aus dem Filtrate vom Ba-Salze des Phrenins beim Erkalten sich abscheidet (Umkrystallisieren aus A.).

2. Das ätherische Filtrat vom Nd. 1. wird eingeengt u. in h. A. eingerührt; hierbei fällt eine Kupferverb. aus, die, nach mehrfachem Umfällen mit HCl unter Ä. zerlegt, eine Substanz liefert, welche noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Das alkoh. Filtrat von dem bezeichneten Kupfernd. enthält das Cu-Salz einer *Stearinsäure*, das sich beim Einengen der Lsg. ausscheidet. Dies Cu-Salz wurde durch HCl in h. A. zerlegt und die beim Erkalten auskrystallisierte Stearinsäure aus verd. A. umkrystallisiert.

Aminocerebrininsäureglucosid, $C_{44}H_{81}O_8N = C_6H_{10}O_4{<}{OOC \cdot C_{18}H_{35} \atop NH \cdot C_{18}H_{34} \cdot COOH}$. Sterne aus A., Sphärokrystalle aus saurem A. Ll. in Bzl., Chlf., h. A., h. W., wl. in k. A., unl. in Ä. und PAe.; wss. Lsgg. höherer Konzentration haben gelatinöse Konsistenz. F. 179°. Cu-Salz ll. in Chlf. und in h. Bzl., unl. in allen anderen Solvenzien. — Bei $^3/_4$stündigem Kochen mit konz. HCl zerfällt die Substanz unter B. von Flocken, welche aus Cerebrininsäure und Aminocerebrininsäurechlorid bestehen, während eine Hexose, wahrscheinlich *Galaktose*, in die salzsaure Lsg. übergeht. Die Trennung der Cerebrininsäure und des Aminocerebrininsäurechlorids erfolgt in der Weise, dafs der Rückstand der alkoh. Lsg. der Flocken mit Ä. behandelt wird, in welchem sich (bei Abwesenheit von überschüssiger S.) nur die Cerebrininsäure, nicht aber das Chlorid der Aminocerebrininsäure löst. — *Cerebrininsäure*, $C_{18}H_{36}O_3$. Nadeln aus A., ll. in A., Ä. und Chlf. F. 78—80°; durch lange fortgesetztes Kochen mit HCl wird der F. herabgedrückt, der richtige F. dürfte daher jener sein, welchen die durch Alkali-

behandlung von Aminocerebrininsäure (s. u.) gewonnene Cerebrininsäure zeigt, nämlich 84°. Cu-Salz l. in Ä., unl. in A. Die Cerebrininsäure ist wahrscheinlich identisch mit der Neurostearinsäure von THUDICHUM. — *Aminocerebrininsäurechlorid.* Nadeln oder Sphärokrystalle aus A. Ll. in h. A., wl. in k. A., unl. in Ä. Sintert bei 95°, schm. bei 105—107°. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Cerebrininsäure vom F. 84°. — Beim Kochen mit Kalilauge wird das Aminocerebrininsäureglucosid nur langsam unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt. Es entsteht hierbei ein ätherl., in A. unl., wachsartiges, N-freies Prod., welches mit der bei der Beschreibung des Aufbereitungsverf. sub 2. (äther. Filtrat) erwähnten noch nicht zur Krystallisation gebrachten Substanz identisch ist; F. 65°. Dies Prod. liefert beim Kochen mit HCl Cerebrininsäure.

Phrenin. Lange, verfilzte Nadeln aus h. A.; unl. in Ä. Sintert bei 88°, schm. bei 96—101°. Liefert bei der Zers. mit HCl eine in A. und Ä. l. Substanz vom F. 48°. Stimmt ungefähr mit THUDICHUM's Krinosin überein. — *Cerebrininphosphorsäure.* Breite, stark gebogene Nadeln aus h. A.; sll. in h. A. und Chlf., wl. in h. Ä., swl. in k. Ä. F. 161—162°. Zus. ungefähr wie folgt: C 71,12%, H 12,11%, N 3,04%, P 2,65%. Schon beim Schmelzen wird die Verb. partiell unter Abspaltung von Phosphorsäure zersetzt, der neuerliche F. liegt dann bei 81°. Beim Kochen mit Kalilauge wird der gesamte P als Phosphorsäure u. 1 Teil des N als Ammoniak abgespalten. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt die Cerebrininphosphorsäure in Phosphorsäure, Cerebrininsäure(?), Aminocerebrininsäure(?), Galaktose(?) und eine wasserl., N-haltige Substanz. — Die bei dem Aufbereitungsverf. des Vf.'s aus dem Gehirn erhaltene, oben sub 2. (äther. Filtrat) erwähnte *Stearinsäure* unterscheidet sich durch ihren F. (65—66° statt 69°) und durch das Vork. in zwei verschiedenen Modifikationen, einer wasserhaltigen und einer wasserfreien, von der gewöhnlichen Stearinsäure. Aus A. krystallisiert sie in baumartig gruppierten Nadeln (F. 66°), welche beim Schmelzen 2—3% W. verlieren; nach dem Schmelzen krystallisiert sie dagegen aus A. stets in Drusen von 5—10 mm Durchmesser (F. 66°). In beiden Modifikationen ist die Substanz ll. in Ä. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48.** 73—86. 12/6. Straßburg. Lab. f. experim. Pharmak.) BURIAN.

Étard, *Über die basischen Produkte der weitgehenden Hydrolyse der Muskel.* Zerhacktes Muskelfleisch vom Kalb wurde mit 40%ig. H_2SO_4 am Rückflußkühler gekocht, bis Lsg. eingetreten war, die Fl. verd., mit Kalkmilch neutralisiert u. der gel. gebliebene Gips in üblicher Weise entfernt. Bei der weiteren Verarbeitung der Fl. wurde Leucin, Tyrosin, Glykokoll u. Glutaminsäure abgeschieden u. nach Entfernung dieser Verbb. eine dem LIEBIG'schen Fleischextrakt ähnliche M. in einer Menge von 6,7% der frischen Muskeln gewonnen. Aus dieser Paste konnte Vf. durch Behandlung mit Phosphorwolframsäure u. unter Benutzung der KOSSEL'schen Methode Lysincarbonat in einer Menge von 1%, Arginin und Histidin zusammen in einer Menge von 0,3% der frischen Muskeln (in nicht analysenreiner Form) gewinnen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27.** 693—96. 5/7.) DÜSTERBEHN.

C. Phisalix und **Gab. Bertrand**, *Über die wirksamen Stoffe des Giftes der gemeinen Kröte (Bufo vulgaris L.).* Zwecks Isolierung der wirksamen Bestandteile des *Krötengiftes* wurde der Kopf der Kröten in W. getaucht und der Inhalt der Ohrspeicheldrüse ausgedrückt. Man erhielt auf diese Weise eine milchweiße, sauer reagierende Fl., die durch Thon filtriert und zur Extraktdicke eingedampft wurde. Während des Eindampfens schied sich eine wl. Substanz in Form einer weißen Haut ab, die im Maße, wie sie sich bildete, gesammelt, mit W. gewaschen u. durch Auflösen in absol. A. oder Chlf. und Eindampfen der filtrierten Lsg. gereinigt wurde. Diese Substanz, ein fast farbloses, durchscheinendes, neutrales Harz von der Zus.

$C_{119}H_{171}O_{25}$, die trotz der abweichenden Zus. mit dem *Bufotalin* von FAUST (Über Bufonin u. Bufotalin, Leipzig 1902) zweifelsohne identisch ist, besitzt die Eigenschaft, das Froschherz in der Systole zum Stillstand zu bringen. Das Bufotalin ist ll. in A., Chlf., Aceton, Essigäther u. Eg., weniger l. in Ä., swl. in CCl_4, ganz oder nahezu unl. in CS_2, Bzl. u. PAe. Die alkoh. Lsg. trübt sich auf Wasserzusatz zunächst milchig, wird aber bei weiterem Verdünnen wieder klar; diese Lsg. hinterläfst auf der Zunge einen lange anhaltenden, stark bitteren Geschmack.

Ein zweiter, auf das Zentralnervensystem wirkender u. Paralyse hervorrufender Bestandteil des Krötengiftes, das *Bufotenin*, ist in dem oben erwähnten Extrakt enthalten. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe in 96%ig. A. gel., der A. entfernt, der Rückstand in W. aufgenommen, die wss. Lsg. mit Bleiessig gereinigt, mit Chlf. u. Ä. ausgeschüttelt u. im Vakuum eingetrocknet. — Durch Extraktion der Krötenhaut mit A., ein Verf., welches die Vff. zuerst zur Isolierung der wirksamen Giftstoffe gewählt hatten u. ebenfalls von FAUST (l. c.) benutzt worden ist, werden auch Stoffe ausgezogen, die, wie das in reinem Zustande unwirksame Bufonin, im Gifte nicht enthalten sind. Das die Paralyse bedingende Bufotenin ist von FAUST nicht aufgefunden worden. (Vgl. das folg. Ref.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 46—48. [7/7.*].) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand, *Über die Natur des Bufonins*. FAUST (vgl. vorst. Ref.) hat aus der Krötenhaut zwei, nach seiner Ansicht die Giftwirkung des Krötengiftes bedingende Körper, das Bufonin u. Bufotalin, isoliert, während ihm der die Paralyse hervorrufende Körper, das Bufotenin, entgangen ist. Wie Vf. nachgewiesen hat, ist das *Bufonin* von FAUST, welches am leichtesten der getrockneten Haut durch sd. CS_2 entzogen u. durch alkoh. Kalilauge gereinigt wird, unreines, etwas Bufotalin enthaltendes Cholesterin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 49—51. [7/7.*].) DÜSTERBEHN.

B. Slowzow, *Schicksal der Pentosane (des Xylans) im tierischen Organismus*. Auf Vorschlag von SALKOWSKI hin hat Vf. das Verhalten von Xylan zu den Verdauungssäften und seine Aufsaugung durch den Organismus untersucht. Vf. kann bestätigen, dafs die Verdauungssäfte des tierischen Organismus Xylan nicht verändern, sondern dafs die Verwandlung in Xylose durch die Salzsäure des Magensaftes bewirkt wird. Sodann hat Vf. Verss. an Kaninchen angestellt, indem er die Tiere zuerst hungern liefs, dann mit sterilisierter Milch fütterte und dazwischen Gaben von 0,6—2,5 g Xylan in Emulsionsform in den Magen einführte. Aus den in mehreren Tabellen wiedergegebenen Versuchsergebnissen geht hervor, dafs mit dem Harn 1,5 bis 4,6% Xylan, mit dem Kot 17,1—66,8% unverändert fortgehen. Zur Feststellung der Frage, ob die Differenz zwischen gegebenem und ausgestofsenem Xylan durch Fäulnis-, resp. Gärungsbakterien im Magen zerstört wird, wurden künstliche Verss. angestellt, wie sie für Arabinose von SALKOWSKI gemacht worden sind. Die Frage mufs verneint werden, da noch nach 6—8-tägigem Faulen, resp. Gären das Xylan sich sehr deutlich nachweisen läfst. Somit wird das zurückgehaltene Xylan im Organismus verbrannt. Thatsächlich lassen sich in der Leber, in den Nieren u. im Blut der wie oben behandelten Versuchstiere deutlich Pentosen nachweisen, während dieses bei nur hungernden Kontrolltieren nicht gelingt. Xylan ist also Nahrungsmittel, wenn es in kleinen Gaben verabreicht wird. (Bull. Acad. St. Pétersb. [5] **15**. 423 bis 434. Nov. 1901. [16/8. 1901.].) DAUGE.

Erich Harnack, *Die relative Immunität neugeborener Salamandra maculata gegen Arsen und ihr Verhalten gegen verschiedene Metallsalzlösungen*. Durch Einbringen von Salamanderlarven in verschieden konzentrierte äquimolekulare Lsgg. von *Eisenchlorid*, *Kupfersulfat*, *Sublimat*, *Uranacetat* und *arseniger S.* und Beobachtung der bis zum Tode verstreichenden Zeit stellte Vf. folgende Thatsachen fest: 1. Uran,

Quecksilber und Kupfer sind für Salamanderlarven unvergleichlich viel giftiger als Eisen. — 2. Die Wirksamkeit von Quecksilberchlorid- und von Kupfersulfatlsgg., nicht aber die von Uranacetatlsgg. wird durch Ggw. gröſserer NaCl-Mengen herabgesetzt. — 3. Die Wirkung von Arsenlsgg. ist bei Salamanderlarven sehr schwach, in gewissen Konzentrationen nicht stärker als jene von Eisenlsgg. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 61—72. 12/6. Halle a/S. Pharmakol. Inst.) Burian.

Ferchland und **Vahlen**, *Über Verschiedenheit von Leuchtgas und Kohlenoxydvergiftung.* Durch Feststellung der zu tödlicher Vergiftung nötigen CO-, resp. Leuchtgasmengen ermittelten Vff., daſs das Leuchtgas sowohl bei Hunden, als insbesondere bei Fröschen sehr viel giftiger ist, als seinem CO-Gehalte entsprechen würde. Leuchtgas- und Kohlenoxydvergiftung sind also nicht zu identifizieren. Die Unters. der giftigen Stoffe, welche das Leuchtgas neben dem CO enthält, behalten sich Vff. vor. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 106—16. 12/6. Halle a/S. Pharmakol. Institut.) Burian.

Ernst Vahlen, *Über das Verhalten des Kohlenoxydnickels im Tierkörper.* Die noch wenig untersuchte *Giftwirkung des Nickeltetracarbonyls* wird gewöhnlich auf eine Abspaltung von Kohlenoxyd aus der Verb. zurückgeführt. Vf. zeigt indessen, daſs dies nicht zutreffen kann, da das Bild der $Ni(CO)_4$-Vergiftung sich weder mit jenem der CO-Inhalationsvergiftung, noch andererseits mit der völligen Harmlosigkeit subkutaner CO-Injektionen vergleichen läſst. CO findet sich zwar im Blute von mit $Ni(CO)_4$ vergifteten Tieren, aber in viel geringeren Mengen, als bei tödlicher CO-Vergiftung. Demnach hat das Kohlenoxydnickel eine eigene spezifische Giftwirkung, daneben scheint sich später allerdings auch eine Abspaltung von CO in den Ganglienzellen (zentrale Lähmung) geltend zu machen. Eines der Hauptsymptome der Kohlenoxydnickelvergiftung, nämlich Herabsetzung der Körpertemperatur, tritt, wohl infolge der raschen Verbreitung des äuſserst flüchtigen Stoffes im Organismus, sehr bald nach der Applikation ein. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 117—33. 12/6. Halle a/S. Pharmakol. Inst. d. Univ.) Burian.

C. Jacobj und **J. Hagenberg**, *Über die Wirkung der Tetramethyl- und Äthylammoniumjodide. Ein Beitrag zur Kenntnis der muskarinartigen Ammoniumbasen.* (Arch. exp. Pathol. und Pharmak. **48**. 48—60. — C. **1902**. I. 1306.) Burian.

Václav Plavec, *Die Phosphorvergiftung und Wirkung des Terpentinöles auf den resorbierten Phosphor.* Vf. stellte an 23 Hunden Verss. an, um über die Einw. des Terpentinöles auf die Phosphorvergiftung eine bestimmte Vorstellung zu gewinnen; zur Anwendung gelangte rektifiziertes, d. h. O-armes Terpentinöl. Die tödliche P-Dosis für 6—9 kg schwere Hunde ist 0,02—0,03 g; von 7 Hunden, welche annähernd die eben tödliche P-Dosis erhielten, gingen 6 zu Grunde, während von 10 anderen Hunden, welche neben dem Phosphor noch rektifiziertes Terpentinöl bekamen, 7 starben. Die Darreichung von rektifiziertem Terpentinöl hat somit keine antidotarische Wirkung auf den resorbierten P. Bezüglich der Details sei auf das Original verwiesen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 150—61. 12/6. Prag. Inst. f. experiment. u. allg. Pathologie.) Burian.

Gärungschemie und Bakteriologie.

P. Hildebrandt, *Über die Erhöhung des Schmelzpunktes der Gelatine durch Formalinzusatz.* H. J. van't Hoff (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **30**. 368) berichtete, daſs man den F. der gewöhnlichen Nährgelatine durch Zusatz kleiner Mengen von Formalin in beträchtlichem Maſse erhöhen, und ihr so die bisher ver-

mifste Verwendbarkeit für die *Züchtung von Bakterien* auch bei Temperaturen von mehr als 24° verleihen könne. Die vom Vf. zur Prüfung der obigen Angabe benutzten Formalinmengen betrugen weniger, als die von VAN'T HOFF angegebenen, nämlich höchstens 1 : 10000 des Nährbodens. Es wurden zu je 10 ccm Gelatine 1 ccm einer Formalinlsg. 1 : 1000 zugefügt. Die zur Unters. herangezogenen Bakterien (Staphyloc. aureus, Heubacillus, Wurzelbacillus, Bac. megatherium und prodigiosus) erfuhren auf der Formalingelatine eine deutliche und meist recht erhebliche Wachstumsverzögerung; eine Erhöhung von F. bei dem gewählten, geringfügigen Formalinzusatz, dem doch schon die erwähnte entwickelungshemmende Kraft zukam, konnte überhaupt noch nicht beobachtet werden. (Hygien. Rdsch. **12**. 638—39. 1/7. Hyg. Inst. Halle.) PROSKAUER.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Untersuchungen über die Bildung von Schwefelwasserstoff in der alkoholischen Gärung.* Giebt man zu einem in alkoh. Gärung befindlichen Most Schwefel oder ein Sulfat, so entwickelt sich im Verlaufe der Gärung durch die Wirkung des Philothions H_2S. Vf. hat Verss. darüber angestellt, in welcher Periode der Gärung die H_2S-Entw., d. h. die Diffusion der reduzierenden Diastasen beginne, u. gefunden, dafs die Hefe während ihrer Hauptwachstumsperiode die reduzierenden Diastasen bei sich zurückhält, dafs die letzteren aber in Lsg. gehen von dem Augenblick ab, wo die Gärung ihren Höhepunkt erreicht hat, wo also die Hefe in ihrem weiteren Wachstum gehemmt ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 692—93. 5/7. Malzéville. Lab. von GEORGES JACQUEMIN.) DÜSTERBEHN.

Th. Bokorny, *Über die Abhängigkeit der Assimilationsthätigkeit der Hefe von verschiedenen äufseren Einflüssen.* Unter „äufsere Einflüsse" versteht Vf. hier die Temperatur, den Wassergehalt des Substrates, fremde, nicht in den Stoffwechsel zu reissende, chemische Substanzen (neutrale oder giftige). Für die Hefe erwies sich die mittlere Temperatur (20°) als Optimum ihrer Assimilationsthätigkeit, 35° war zu warm, 5° zu kalt. — Der Einflufs der Konzentration (= des Wassergehaltes der Nährlsg.) wurde mit Zuckerlsgg. untersucht, denen andere Substanzen in verschiedener Menge zugesetzt waren. Wie beim Studium des Temperatureinflusses wurde auch hier die Assimilationsgröfse aus der Trockensubstanzvermehrung der Hefe ermittelt. Eine 20%ige Zuckerlsg. war zu konzentriert. Von den zugesetzten Substanzen erwies sich freie H_3PO_4 in einer Menge von 0,25% wesentlich stärker hemmend für die Assimilation als 0,1%. (Fortsetzung folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **9**. 55—62. 1/7. München.) PROSKAUER.

M. W. Beijerinck u. **A. van Delden**, *Über die Assimilation des freien Stickstoffs durch Bakterien.* Die zwei wichtigsten Akkumulationsverff. von Oligonitrophilen, welche zu Bakterienkulturen führen, wodurch eine kräftige Bindung des freien N stattfindet, sind 1. das „Verf. der vollständigen Rohkultur" und 2. das Verf. der „partiellen Rohkultur". Ersteres besteht darin, dafs eine 2%ige Mannit- u. 0,05%ige Lsg. von K_2HPO_4 mit Gartenerde infiziert und bei 23—28° kultiviert wird. Am 3. Tage entsteht eine Bakterienflora, in der Chroococcum (Azotobakter chroococc.) vorherrscht. Nach mehrmaligem Abimpfen auf eine 2%ige Lsg. von Glucose und 0,05%ige Lsg. K_2HPO_4 erhält man ein Gemenge von Chroococcum + Granulobakter (in mehreren Arten) + Radiobakter, und daraus erzielt man den höchsten bisher gewonnenen Ertrag von 7 mg gebundenem N pro Gramm assimilierten Zucker. — Für die Anlage der „partiellen Rohkultur" wird pasteurisierte Erde in eine Lösung von 2% Mannit, 0,05% KH_2PO_4 oder von 2% Glucose, 2% $CaCO_3$, 0,05% K_2HPO_4 zugleich mit Chroococcum eingesät; es entsteht nach wiederholter Überimpfung die N-bindende Kombination Chroococcum + Granulobakter in mehreren Arten und als Verunreinigung einzelne andere accessore Sporenbildner.

Der höchste dabei erzielte Ertrag an gebundenem N, nämlich 5 mg pro Gramm Zucker, wurde bei der partiellen Rohkultur mit Chroococcum + dem aëroben, aber stark mikroaërophilen Granulobakter reptans erzielt. Die Assimilation des freien N scheint parallel zu gehen mit Mikroaërophilie bei den in Bezug kommenden Arten.

Bei der Assimilation des freien N durch Mikroben entsteht zunächst eine l. N-Verb., die sich aufserhalb der aktiven Organismen in die Umgebung verbreitet u. dort auch für andere Mikroben erreichbar ist. Chroococcum ist eine der wenigen, bisher bekannten Bakterien, welche aus Nitraten und Nitriten direkt NH_3 erzeugen können; Nitrat wird so schnell davon zers., dafs man die sicherlich vorübergehend stattfindende Nitritbildung gar nicht nachzuweisen im stande ist. Polymyxa mit seinen Arten Tenax und Mucosum gehört ebenso zu den Ammoniumbildnern aus N_2O_5 und N_2O_3 wie Mesentericus. NH_3-Bildung aus KNO_3, bei Malat als C-Quelle, konnte nur für Chroococcum nachgewiesen werden und nicht für Granulo- und Radiobakter, die sich von jenem dagegen durch die kräftige Nitritbildung scharf unterscheiden. Entw. von freiem N aus N_2O_3 findet weder durch Chroococcum, noch durch die beiden anderen Arten statt. Die Annahme, dafs sich bei der Reduktion ein Hydrazin- oder Hydroxylaminsalz intermediär bilde, liefs sich nicht nachweisen. Chroococcum zeigte sich selbst bei Ggw. von Glucose und anderen Zuckerarten als Alkalibildner, was auch für Radiobakter zutraf. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **9**. 3—43. 1/7. [14/6.] Bakt. Lab. Polytech. Delft.) Proskauer.

W. Omelianski, *Kleinere Mitteilungen über Nitrifikationsmikroben.* II. *Wird schweflige und phosphorige Säure durch Nitrobakter oxydiert?* Da weder Natriumsulfit, noch Natriumphosphit durch den Nitratbildner oxydiert wurden, schliefst Vf. auf Grund dieser und der schon früher für Nitrosomonas erhaltenen Resultate, dafs die Reaktionsfähigkeit der Nitrifikationsmikroben sich auf die Oxydation von NH_3 zu N_2O_3 einerseits (Nitrosomonas) und von N_2O_3 zu N_2O_5 andererseits (Nitrobakter) beschränkt; andere, unvollkommen oxydierte mineralische Verbb. werden nicht weiter oxydiert. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **9**. 63—65. 1/7. Lab. von Prof. Winogradsky im Kais. Inst. f. exper. Med. St. Petersburg.) Proskauer.

Henri Alliot, *Über einen neuen Beweis der cellularen Widerstandsfähigkeit der Saccharomyces und über eine neue Anwendung dieser Eigenschaft in der Brennerei.* Die Melassen der Brennereien müssen, um vergoren werden zu können, zuvor dem Denitrierungsprozefs unterworfen werden. Vf. hat diese Operation dadurch zu vermeiden versucht, dafs er Reinkulturen einer an die im industriellen Melassenmost enthaltenen Ansiseptika akklimatisierten Hefe züchtete und mit Hilfe derselben die Melasse direkt vergor. Zu diesem Zweck hat er Melasse mit dem gleichen Volum W. verd., die Mischung mit 4 g H_2SO_4 pro Liter versetzt, $^1/_5$ der Fl. abdestilliert u. dieses Destillat in Zwischenräumen von mehreren Stunden der Kultur einer sehr kräftigen Weinhefe in kleinen Portionen zugesetzt. Die Akklimatisierung der Hefe ging bei 20—25° ohne Schwierigkeiten vor sich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 45—46. [7/7.*].) Düsterbehn.

Medizinische Chemie.

J. Amann, *Drei neue Fälle von Indikanhidrosis.* Vf. hat in drei Fällen Indikanausscheidung im Schweifse beobachtet; die Anomalie verriet sich durch blaue Flecken in der Wäsche. Es handelte sich in allen drei Fällen um Personen, welche gastroënteritische Symptome mehr oder weniger ausgeprägt aufwiesen. Vf. hält die Indikanhidrosis für ein häufiges Vorkommnis. Ggw. von Skatoxyl im Schweifse ist

bereits beobachtet worden. (HAMMARSTEN). (Schweiz. Wchschr. Pharm. **40.** 248—49. 31/5. Lausanne.) BURIAN.

Paul Mayer, *Über Indoxyl-, Phenol- und Glucuronsäureausscheidung beim Phlorid-zindiabetes.* (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. **2.** 217—21. — C. **1902.** I. 1408.) BURIAN.

Walter Braeutigam, *Über die Harnsäure lösende Eigenschaft des Pyridins, dessen Nachweis und desinfizierende Wirkung.* Bei der Herst., bezw. Auffindung eines harnsäurelösenden Mittels hat man vor allem auf die physiologischen und physikalisch-chemischen Vorgänge im tierischen Organismus zu achten. Es ist notwendig, daſs solche Mittel einerseits sich durch eine besondere Widerstandsfähigkeit im Organismus auszeichnen und andererseits auch in Ggw. der im Blut vorkommenden Salze die Harnsäure zu lösen vermögen. Die als harnsäurelösende Mittel empfohlenen Verbb., wie Piperazin und Lysidin, erfüllen jedoch diese beiden Bedingungen nicht. In dem Pyridin glaubt Vf. nun ein Mittel gefunden zu haben, welches den oben gestellten Anforderungen entspricht. Pyridin ist äuſserst widerstandsfähig, es wird vom Organismus zum Teil unverändert, zum Teil als unter günstigen Umständen sich ebenfalls an der Lsg. der Harnsäure beteiligendes Pyridinmethylammoniumhydroxyd ausgeschieden und vermag die Harnsäure selbst in Ggw. gröſserer Mengen von Salzen in Lsg. zu halten, als sich im Blut thatsächlich vorfinden. Erst ein Zusatz von 3% NaCl zu einer gesättigten Harnsäurepyridinlsg. ruft einen Nd., und zwar einen solchen von reiner Harnsäure hervor.

Wie aus den diesbezüglichen Verss. des Vf.'s geschlossen werden kann, besitzt das Pyridin keine stark toxischen Eigenschaften. Eine besonders geeignete Darreichungsform des Pyridins ist nach Ansicht des Vf.'s das *Pyridintannat*, welches durch Eingieſsen einer verd. Pyridinlsg. in eine überschüssige, verd. Tanninlsg. bei niedriger Temperatur (nicht über 10°), Auswaschen des Nd. mit k. W. u. Trocknen desselben bei 20—25° erhalten wird.

Pyridin läſst sich durch eine 4%ig. Tanninlsg. noch in einer Verdünnung von 1 : 6000 nachweisen, wenn man die Pyridinlsg. mit der Vorsicht zu der Tanninlsg. flieſsen läſst, daſs sich die beiden Fll. nicht mischen. Bei Zers. des Tannats durch w. Natronlauge macht sich das Pyridin durch seinen charakteristischen Geruch bemerkbar. Da das Tannat in Alkalien und A. ll. ist, müssen bei dem Pyridinnachweis durch Gerbsäure A., NH_3 u. Ammoniakbasen vorher entfernt werden. Letztere werden durch eine Lsg. von Chlormagnesium u. Natriumphosphat ausgefällt, ersterer wird nach Zusatz von verd. H_2SO_4 und event. einer genügenden Menge W., um eine Dissociation des zurückbleibenden Pyridinsulfats zu vermeiden, abdestilliert. Auf die gleiche Weise kann der Nachweis des Pyridins im Harn und in Tinkturen geführt werden.

Pyridin fällt bereits in der Kälte Eiweiſs aus dessen Lsgg. aus. Pyridinlsgg. 1 : 700 verzögern das Wachstum von Streptokokken und Staphylokokken, sowie des Bacterium Coli merklich, Lsgg. 1 : 350 heben es völlig auf. Pyridin besitzt also eine desinfizierende Wirkung, u. das Pyridintannat könnte vielleicht als Darmadstringens und Trockenantiseptikum, ähnlich wie Tannoform, Anwendung finden. (Pharm. Ztg. **47.** 498—500. 25/6.) DÜSTERBEHN.

Richard Bernert und **Karl v. Steyskal**, *Ein Beitrag zur Frage nach dem minimalen Stickstoffumsatz bei perniciöser Anämie.* In einem Falle von perniciöser Anämie vermochte sich der Organismus mit ungefähr der gleich niedrigen Eiweiſsmenge (4,04 g resorbierter N) ins N-Gleichgewicht zu setzen, wie in den bekannten Verss., welche an gesunden Individuen ausgestellt sind. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48.** 134—49. 12/6. Wien. II. medizin. Klinik.) BURIAN.

L. Brieger und **G. Diesselhorst**, *Untersuchungen über Pfeilgifte aus Deutsch-Ostafrika.* Die Wapogorro, welche die Ulunga-Ebene im Südwesten von Deutsch-Ostafrika bewohnen, überziehen die Spitzen und Schneiden ihrer Giftpfeile mit einer schwarzen M., welche bei längerem Digerieren mit *h.* W. unter Zurücklassung grofser Mengen eines unl., indifferenten Stoffes partiell in Lsg. geht. Die braunschwarze, stark giftige Lsg. wurde mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit H_2S entbleit, zum dicken Sirup eingedampft u. mit absol. A. erschöpft. Hierbei hinterblieb der gröfsere Teil des im W. Gel. als zerfliefsliche, ungiftige M. — Das im A. gel. wirksame Prinzip wurde aus wenig W. umkrystallisiert. Hierbei schied sich ein dem Digitalis ähnlich wirkendes Glykosid ab, von welchem 0,0005 g per kg Körpergewicht zur Tötung eines Kaninchens ausreichten. Drusenförmig angeordnete Tafeln, die in ihrem Krystallwasser schm., bezw. wasserfreie, glänzende Schüppchen vom F. 185—187°; wird von konz. Schwefelsäure rot gefärbt u. zu einer rotbraunen, grün fluoreszierenden Fl. gel., die sich auf Zusatz von W. hellgrün färbt. — In den Mutterlaugen ist ein C- und H-reicheres, ebenfalls giftiges Glykosid (Krystalle; F. 175—181°) vorhanden, neben einem amorphen, stark hygroskopischen, dritten Glykosid, das jedoch keine giftigen Eigenschaften besitzt. — Die Wapogorro-Pfeilgifte stehen in ihrer chem. Zus. und ihrer pharmokologischen Wirkung den von BRIEGER früher (Berl. klin. Wchschr. **1899**. Nr. 39; C. **99**. II. 1130) untersuchten Pfeilgiften der Wakamba nahe. — Am Schlusse der Abhandlung findet sich eine tabellarische Zusammenstellung der bisher über die deutsch-ostafrikanischen Pfeilgifte bekannt gewordenen Thatsachen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2357—59. 12/7. [24/6.] Hydrotherapeut. Anstalt d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Pharmazeutische Chemie.

J. Bougault, *Arsenik im Glycerin.* Vf. hat eine grofse Anzahl Glycerinmarken, welche für den pharmazeutischen Gebrauch bestimmt waren, arsenikhaltig befunden; der Gehalt betrug 3—5 cg pro Liter. Das einfachste Mittel, Arsenik in Glycerin zu bestimmen, ist der Schwefelwasserstoff. Für Pharmazeuten bietet derselbe aber mancherlei Nachteile; leichter anwendbar ist der von ENGEL u. BERNARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 390; J. Pharm. Chim. [6] **3**. 413; C. **96**. I. 725) angegebene Nachweis von Arsen und dessen Bestimmung mittels Natriumhypophosphit. Man löst 20 g von diesem Salz in 20 ccm W. u. fügt 200 ccm Salzsäure (D. 1,17) hinzu; das sich ausscheidende Chlornatrium trennt man durch Filtration durch ein Wattefilter. 5 ccm Glycerin erhitzt man auf dem Wasserbade mit 10 ccm der obigen Lsg. und erhält schon bei 0,1 mg Arsenikgehalt eine braune Färbung, die sich schnell zu einem braunen, flockigen Nd. verdichtet. Selbst bei $^1/_{50}$—$^1/_{100}$ mg Arsenik ist die Rk. noch zu beobachten. (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 527—29. 1/6.) PROSKAUER.

C. R. Böhm, *Cerium oxalicum medicinale.* Erwiderung auf die Darlegungen von DROSSBACH (S. 147). (Z. anorg. Ch. **15**. 678. 8/7.) HESSE.

Conrad Stich, *Zur Phosphorölfrage.* Die Haltbarkeit der Phosphoröle 1 : 100 ist, wie aus der ersten Mitteilung des Vf.'s über diesen Gegenstand (Wien. klin. Wchschr. **14**. 177; C. **1901**. I. 796) hervorgeht, eine beschränkte, und Stammlsgg. in dieser Konzentration sind daher nicht zu empfehlen. Die Verss. über die Haltbarkeit verd. Phosphorlsgg. haben, zum Teil im Gegensatz zu den Beobachtungen von ADOLF FRÄNKEL (Pharm. Post **34**. 117; C. **1901**. I. 912) ergeben, dafs verd., ölige Phosphorlsgg. von 0,5—1 : 1000 längere Zeit, jedenfalls etwa sechs Monate lang, im Phosphorgehalt konstant bleiben. Bei der üblichen Entnahme von täglich 5 g hatten 100 g $^1/_2$ $^0/_{00}$ig. Phosphorleberthrans nach drei Wochen 3—5 mg P verloren. Der all-

mähliche Rückgang des Phosphorgehalts in diesem Fall kann nur zu höchstens 10%, angenommen werden, ist also für die Phosphortherapie von geringer Bedeutung. Auch die in Gelatinekapseln eingeschlossenen, öligen Phosphorlsgg. zeigten eine nur unwesentliche Abnahme des Phosphorgehalts. Ferner verhindern reines, wie ozonisiertes Terpentinöl die Oxydation des in diesen Ölen gel. Phosphors. Die Ergebnisse dieser Unters. zeigen, dafs der P in verd. Zustande, als Dampf oder in Lsg., schwer oxydiert wird, worauf Vf. schon früher hingewiesen hat.

Für die quantitative Phosphorbestimmung ist die Destillationsmethode unbrauchbar (l. c.). Benutzt wurde bei der vorliegenden Unters. die Acetonsilberfällung. Um Entzündungen bei der Oxydation des Phosphorsilbers zu vermeiden, wurde der mit Ätheraceton und darauf mit A. ausgewaschene Nd. mit 25%ig. HNO_3, zuletzt unter Zusatz einer kleinen Menge rauchender HNO_3, behandelt und das gel. Ag durch HCl gefällt. Da die Acetonsilberlsg. in Gemischen von Natriumphosphit und -hypophosphit mit etwas W., Öl und reichlich Aceton ebenfalls Ndd. hervorruft, so empfiehlt es sich, eine Probe des Phosphorleberthrans mit W. auszuschütteln und das W. auf die Ggw. der genannten Oxydationsprodd. des P zu untersuchen, um dieselben dann ev. aus der Gesamtmenge des Thrans zu entfernen. (Pharm. Ztg. **47**. 500—2. 25/6. Leipzig. Analyt. Lab. d. Städt. Krankenhauses.) Düsterbehn.

A. Petit, *Über die Bereitung von Pepsin.* Wenn man zur Bestimmung des Pepsintiters nach Thibault verfährt, indem man eine Stunde lang die Verdauungsgemische bei Ggw. von Fibrin und HCl auf 50° erwärmt, so beobachtet man eine bemerkbare Abnahme des Titers. Der Vorwurf, welchen Thibault den mit koaguliertem Hühnereiweifs angestellten Verss. des Vf.'s macht, hält letzterer nicht für stichhaltig. Vf. konnte sich schliefslich noch überzeugen, dafs die sog. Pepsinelexiere, welchen genügende Mengen von Zucker und A. zugesetzt waren, sich ohne Veränderung jahrelang hielten. (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 534—36. 1/6. [7/5.].) Proskauer.

E. Thibault, *Über die Pepsinpräparate.* Vf. wendet sich gegen die Veröffentlichung von Petit (s. vorstehend. Ref.); seine Bemerkungen betreffen zum Teil die Haltbarkeit der nach dem Französ. Arzneibuche bereiteten Pepsinpräparate, zum Teil die Prüfung der letzteren. (J. Pharm. Chim. [6] **16**. 11—17. 1/7. [4/6.].) Prosk.

H. Ecalle, *Über den Akonitingehalt in einigen Akonitpräparaten.* Mittels der von ihm früher veröffentlichten Methode (J. Pharm. Chim. [6] **14**. 97; C. **1901**. II. 712) hat Vf. hat weitere Unterss. über den Akonitingehalt von Akonitpräparaten ausgeführt, die u. a. auch über die Haltbarkeit derselben Auskunft geben sollten. Ferner hatten sich bei der Prüfung von Akonitin in Glycerinlsg. keine befriedigenden Resultate ergeben, so dafs die Frage nahe lag, ob die *Akonitalkaloide* nicht etwa unter dem Einflufs von Glycerin eine Zers. erleiden. Die alkoh. Extrakte von Akonit liefsen eine Veränderung ihres Akonitingehaltes nicht nachweisen. Bei der vom Vf. angewandten Methode (l. c.) spielt der Ä. eine hervorragende Rolle, und es fragte sich daher, ob man ihn nicht zur Trennung des Alkaloids vom Glycerin ebenfalls benutzen könnte. Der Ausfall diesbezüglicher Verss. bewies, dafs dies nicht möglich war, ferner aber auch, dafs das Glycerin das Alkaloid nicht zersetzte, sondern dessen Bestimmung störte, indem es einen Teil des kieselwolframsauren Akonitins in Lsg. hielt. (J. Pharm. Chim. [6] **16**. 18—23. 1/7. [4/6.].) Proskauer.

P. Welmans, *Über Siccole.* Die Siccole, z. B. Siccolum ricini (C. **1902**. I. 1415), lassen sich den Ausführungen des Vf.'s zufolge in der Weise darstellen, dafs man 100 g Rizinusöl nach und nach mit 50 g (am besten frisch ausgeglühter) Magnesia usta, sodann mit 30 g Glycerin und schliefslich mit 30 g W. gut verrührt. Die anfangs ölige M. verdickt sich beim Wasserzusatz und wird nach einiger Zeit — beschleunigt

wird der Prozefs durch eine Temperatur von 60—70° — fest, worauf sie leicht pulverisiert werden kann. Wahrscheinlich bildet sich hierbei aus 2 Mol. Glycerin und 3 Mol. MgO unter Austritt von 6 Mol. W. ein Magnesiumglycerinat, indem durch das im offizinellen Glycerin enthaltene W. ein Teil des MgO in $Mg(OH)_2$ übergeführt wird, das dann die Rk. einleitet. Das Magnesiumglycerinat besitzt die Eigenschaft, fette Öle in grofser Menge zu binden. Möglicherweise tritt das Öl in eine lockere Bindung zum MgO; eine feste Verb. liegt jedenfalls nicht vor, denn dem pulverisierten Siccol kann das Öl durch Auswaschen mit Ä. etc. wieder entzogen werden. (Pharm. Ztg. **47**. 521—22. 2/7. Köln.) DÜSTERBEHN.

Über *Siccole*. Eine Erwiderung des med.-chem. Instituts Sicco, Berlin C. 2, auf die Publikation von WELMANS (s. vorst. Ref.), in der die Verwendung von Glycerin bei der Herst. der Siccole bestritten wird. (Pharm. Ztg. **47**. 531. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Walther Straub, *Pharmakologische Studien über die Substanzen der Filixsäuregruppe*. Die sehr reichhaltige Arbeit hat vorwiegend physiologisch-pharmakologisches Interesse. Die Wirkung der von R. BOEHM (LIBIG's Ann. **301**. 171; **307**. 249 und **318**. 230; C. **98**. II. 918; **99**. II. 425 und **1901**. II. 1342. 1343. 1344) dargestellten Bestandteile des Filixextraktes, welche sämtlich Muskelgifte sind, wurde zunächst durch Injektionsverss. an Fröschen geprüft; eine bestimmte Reihenfolge der Verbb. hinsichtlich ihrer Toxizität liefs sich auf diese Weise indessen nicht feststellen, nur erwiesen sich Filicinsäurebutanon stehts als die schwächstwirksame Substanz, Aspidinol und Filicinsäure als ganz unwirksame Stoffe. Hingegen konnte eine bestimmte Reihenfolge der Filixsubstanzen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, einen Demarkationsstrom am ausgeschnittenen Froschmuskel zu erzeugen, nachgewiesen werden. Die zur Erzeugung des maximalen Demarkationsstromes notwendigen Minimalkonzentrationen (in Normalitätsbruchteilen) waren für die verschiedenen Filixstoffe die folgenden: *Filixsäure* 0,0025—0,0012 n., *Flavaspidsäure* und *Albaspidin* 0,004—0,002 n., *Aspidinol* 0,02 n., *Filicinsäurebutanon* mehr als 0,02 n., *Filicinssäure*, *Buttersäure* und *Mono-*, *Di-* u. *Trimethylphlorogluoine* riefen keinen Demarkationsstrom hervor. Da somit die einzelnen Komponenten des Filixsäuremoleküls, Filicinsäure, Buttersäure und Phloroglucine, an und für sich unwirksam sind, Filicinsäurebutanon dagegen bereits in geringem Grade die cherakteristische Filixsäuremuskelwirkung zeigt, so mufs diese letztere offenbar von der Vereinigung des Buttersäurerestes mit der Filicinsäure abhängen und durch den Eintritt der Phloroglucine in das Molekül noch verstärkt werden.

Vf. hat ferner die Wirkung der Filixgifte auf verschiedene niedere Tiere (Paramäcien, Cölenteraten, Würmer, Echinodermen, Mollusken und Crustaceen) untersucht. Auch hier wirken die Filixstoffe als Muskelgifte, speziell als Gifte für den Muskeltonus, und zwar insbesondere bei Mollusken und Würmern, womit auch ihre spezifische Toxizität für den Bandwurm zusammenhängt. — Verss. an Säugetieren ergaben, dafs Filixsäure nicht als solche in den Harn übergeht, sondern im Organismus, vielleicht schon im Darmlumen, gröfstenteils zerstört wird. Im Harne treten spurenweise charakteristische Zers.-Prodd. (Trimethyphloroglucin) auf. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 1—47. 12/6. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.)
BURIAN.

W. G. Boorsma, *Pharmakologische Mitteilungen*. 1. Pfeilgifte aus Zentral-Borneo. Durch den Entdeckungsreisenden NIEUWENHUIS erhielt Vf. Material von einigen, bisher noch nicht beschriebenen Pfeilgiften, nämlich von *Ipu Tanah*, *Ipu Kajo*, *Ipu Aka*, *Ipu Seluwang* u. von *Tasem*, dem Pfeilgift der Dajaks. Die Unters. ergab, dafs Tasem Antiarin, Upain, Antiaretin, Strychnin u. Brucin enthält, daneben wurde eine ungiftige, in A. unl. organische S. gefunden; das Tasemgift mufs als ein Gemisch aus dem Milchsaft von Antiaris toxicaria mit dem Extrakt einer Strychnos-

rinde, vielleicht auch mit einem Auszug der Rinde von Antiaris toxicaria betrachtet werden. Die übrigen Pfeilgifte verdanken ihre Wirksamkeit nur der Ggw. von Strychnosalkaloiden, und zwar wurde in Ipu Tanah Strychnin und Brucin, in den drei anderen Ipugiften lediglich Strychnin nachgewiesen; die untersuchten Ipupfeilgifte stellen zweifellos Extrakte aus Strychnosarten dar.

2. Strychnicin, ein neues Strychnosalkaloid. Ein bisher unbekanntes Alkaloid, das „*Strychnicin*" genannt werden soll, kann u. a. aus den frischen oder getrockneten Blättern von Strychnos nux vomica L. isoliert werden. Man zieht die Blätter mit A. aus, extrahiert den alkoh. Auszug mit W., fügt Bleiessig hinzu, filtriert, entbleit mit H_2SO_4, stumpft ab, konzentriert, wäscht mit Bzl., macht alkal. u. schüttelt alles Alkaloid mit Bzl. aus; der nach Verdampfen des Bzl. verbleibende Rückstand wird mit HCl-haltigem W. extrahiert und der alkal. gemachten Lsg. wiederum durch Schütteln mit Bzl. das Alkaloid entzogen. Letzteres kocht man mit $^1/_2$% Weinsäure enthaltendem W., filtriert heifs, engt ein und läfst auskrystallisieren: das resultierende Strychnicintartrat, das in h. W. ll., in k. W. aber viel weniger l. ist als Strychnin- und Brucintartrat, wird wiederholt aus h. W. umkrystallisiert. Das freie Strychnicin kann aus der h. Lsg. des Tartrats durch Alkali abgeschieden u. mit Bzl. ausgeschüttelt werden; aus 1 kg frischer Blätter wurden 100 mg Strychnicin gewonnen. — Das Strychnicin bildet farblose, krystallwasserfreie Nadeln, die sich bei ca. 240° bräunen u. bei höherer Temperatur in eine dunkle M. übergehen; das freie Alkaloid ist vollkommen geschmacklos, während die l. Salze stark bitter schmecken. Die schwach saure Lsg. 1 : 1000 giebt mit Pikrinsäure, K-Hg-Jodid, K-Cd-Jodid, Jodjodkalium, Tannin, Au-Chlorid, phosphormolybdänsaurem Ammonium einen starken, mit Pt-Chlorid, Phosphorwolframsäure, K_2CrO_4 einen weniger starken, mit KCNS und $K_2Cr_2O_7$ keinen Nd.; $HgCl_2$ giebt in der Lsg. 1 : 500 einen dicken Nd. von farblosen Krystallsternen, welche durch $K_2Cr_2O_7$ gelb gefärbt werden. Fügt man zu der neutralen oder schwach sauren Lsg. von Strychnicin in verd. S. vorsichtig NaOH oder Barytwasser, so entsteht ein weifser Nd., der sich in überschüssigem Alkali wieder löst, säuert man jetzt mit HCl oder HNO_3 an, so tritt eine allmählich an Intensität zunehmende, purpurviolette Farbe auf. — Die Giftigkeit des neuen Alkaloids ist verhältnismäfsig gering, dasselbe konnte aufser in den Blättern, auch im reifen Fruchtfleisch, in der harten Fruchtschale und in der diese Schale bekleidenden, orangefarbigen Haut nachgewiesen werden.

3. Ketjibling und andere Diuretica. Unter dem Namen „*Ketjibling*" sind einige Arzneimittel gegen Gallen- und Nierensteine bekannt; nach Vordermann sind es die Blätter von Clerodendron calamitosum L. u. von gewissen Acanthaceen, welche Ketjibling genannt werden. Vf. hat von einigen Ketjiblingpflanzen und von mehreren anderen Diureticis K-Bestimmungen ausgeführt, welche die Ggw. von 0,322—0,827% K in den frischen Blättern ergaben; der hohe K-Gehalt dürfte bei der therapeutischen Wirkung der genannten Diuretica eine erhebliche Rolle spielen.

4. Über die Abscheidung von Saponinsubstanzen. Da die bekannten Methoden zur *Abscheidung von Saponinstoffen* nicht immer genügend reine Prodd. lieferten, so hat Vf. das folgende Verf. ausgearbeitet, das sich in vielen Fällen als aufserordentlich nützlich erwies. Man extrahiert das getrockete, event. entfettete Material mit CH_3OH, destilliert letzteren bis auf ein kleines Volum ab, fällt mit überschüssigem Ä., filtriert, wäscht mit Ä. nach, löst in chloroformhaltigem W. und dialysiert, bis die Fl. nicht mehr auf Fehling'sche Lsg. einwirkt. Man verdampft bei niedriger Temperatur zu Trockne, maceriert mit CH_3OH, fällt wiederum mit Ä., wäscht mit Ä. nach u. trocknet. — Gerbsäurehaltige Saponinstoffe können bisweilen durch Trocknen mit MgO und Auskochen mit CH_3OH oder A. + Chlf. gereinigt werden. In verschiedenen Pflanzen findet man bekanntlich zwei saponinartige Bestandteile, von denen der eine durch Bleizucker, der andere erst durch Bleiessig aus

wss. Lsg. abgeschieden wird; in solchen Fällen liefert die Methylalkoholmethode ein Gemenge der beiden Stoffe, und diese müssen alsdann behufs Trennung in die Pb-Verbb. übergeführt und aus diesen in gebräuchlicher Weise isoliert werden.

Anschließend an vorstehende Mitteilungen allgemeiner Natur berichtet Vf. im speziellen über zahlreiche von ihm untersuchte Pflanzen Niederländisch Indiens und über Natur und Eigenschaften der aus denselben isolierten Glucoside und Alkaloide. (Mededeelingen uit s'Lands Plantentuin Nr. 52. 123 SS.; Bulletin de l'Institut botanique de Buitenzorg Nr. 14. 39 SS. Buitenzorg. Sep. v. Vf.) HENLE.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Amylarin und Valearin*, (vgl. C. JACOBJ: Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1902**. 108; C. **1902**. I. 1306). — *Antigermin* (vgl. C. WESENBERG: Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **8**. 627; C. **1902**. I. 1372). — *Arsitriol* nennen SCHLAGDENHAUFFEN und PAGEL das Calcium glycero-arsenicicum. — *Glutannol* (S. 148). — *Marsitriol* ist Ferrum glycero-arsenicicum, ein amorphes, gelbliches, in W. unl. Pulver. — *Merkurocrême* ist ein von HAVAS an Stelle der grauen Quecksilbersalbe angewendetes Präparat, welches aus in Glycerin gel., neutralem stearinsauren Kalium mit 33% Hg besteht. — *Myoserum*, *Succus* oder *Serum musculare* ist ein unter Verwendung von Ammonsulfat durch starken Druck aus Rindfleisch ausgepreßter Fleischsaft, der 10% Gesamt-N und in der Asche 3,15% Phosphorsäure enthält. — *Nervocidin* oder *Gasu-Basu* (C. **1902**. I. 1414). — *Oresol* (S. 148) wird durch die Farbwerke vorm. DURAND HUGUENIN in Basel in den Handel gebracht. — *Peruolseife* enthält 10% Peruskabin (Benzoësäurebenzylester), entsprechend 40% Peruol und wird von der Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation in Berlin in den Handel gebracht. — *Wismol* ist ein der BUCHKA'schen Kopf-Apotheke in Frankfurt a/M. geschützter Name für einen geschmack- und geruchlosen, ungiftigen Jodoformersatz. — *Zomol* ist bei niedriger Temperatur zur Trockne gedampftes Myoserum (s. o.), hygroskopische, rote Blättchen mit dem Geruch des Fleisches. (Pharm. Ztg. **47**. 511. 28/6.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Anamylbrot*, ein kohlehydratfreis Brot für Zuckerkranke, wird nach den Angaben von Dr. L. SARASON von Konditor F. W. GUMPERT, Berlin C., aus Mandelmehl, das einen Zusatz von 20% Roborat erhält und dessen Zucker durch intensive Hefegärung zerstört werden, hergestellt. Es enthält, nach KOWARSKY nur Spuren (ca. 0,2%) von invertierbaren Kohlehydraten. — *Crurinstreupulver* besteht aus gleichen Tln. Crurin (Chinolinwismutrhodanat) und Stärke; es wird von KALLE & Co., Biebrich, in den Handel gebracht. — *Lecithinsirup* wird aus 30 g Eigelb, 6 g W., 1,5 g NaCl, 20 g Zucker, 40 g Glycerin und 7,5 g Bittermandelw. bereitet. — *Natterer's Leberthrantabletten* enthalten 3 g Leberthran, je 1 g trocknes Malzextrakt und Kakao und 5 g Zucker; dargestellt werden sie von der Fabrik pharm. Konfitüren, WILH. NATTERER, in München II. — *Oleum digitalini* (Huile digitalique Nativelle) ist eine von G. ROSENTHAL für die hypodermatische Digitalisanwendung empfohlene Lsg. von Digitalin in Öl, die pro ccm $^1/_2$ mg Digitalin erthält. — *Pedon* ist ein zur Verhütung des Wundreibens und zur Linderung des Fußschweißes empfohlenes Präparat des Laboratoriums Merkur in Biebrich. — *Pilulae sanguinis saccharatae* von KREWEL & Co., G. m. b. H. in Köln, enthalten pro Pille 0,12 Hämatogenum siccum. — *Pyridinum tannicum* (vgl. BRAEUTIGAM, S. 466). — *Salicylsäureester der Chinaalkaloide* werden nach dem engl. Patent 8165 der Elberfelder Farbenfabriken durch Erhitzen eines Alphylätbers der Salicylsäure (Salol) mit dem betreffenden Alkaloid erhalten — *Wegener's Thee* besteht nach Angabe der Ferromanganingesellschaft in Frankfurt a. M. aus 10 Tln. Veilchenblättern, 7 Tln. Schafgarbenblüten, je 25 Tln. Süßholz und Fliederblüten, je 30 Tln. Eibischblättern und Fenchel, je 20 Tln. Ehrenpreis und Fenchelbaum-

rinde (Faulbaumrinde? Ref.), 50 Tln. Sennesblättern, 15 Tln. russ. Knöterich und 5 Tln. entharzten Sennesblättern. (Pharm. Ztg. **47**. 541—42. 9/7.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Otto Schmatolla, *Die Einstellung der spezifischen Gewichte ohne Gehaltstabellen.* Nach der allgemeinen Formel:

$$(c-b):(a-b) = 1000 \text{ ccm} : x,$$

in der a die D. der zu verdünnenden Fl., b die D. des Verdünnungsmittels und c die D., auf die eingestellt werden soll, bedeutet, lassen sich Lsgg. und Fll. von einer gröfseren auf eine kleinere D. einstellen, gleichgültig, ob die Zahlen gröfser oder kleiner als 1,000 sind, und ob die Verdünnungen mit reinem W. oder zwischen einer spezifisch schwereren und einer spezifisch leichteren Lsg. erfolgen sollen. Im umgekehrten Fall, wo die Einstellung einer spezifisch leichteren Fl. auf eine gröfsere D. nötig ist, z. B. A. mit W., gilt die Gleichung:

$$(b-c):(b-a) = 1000 \text{ ccm} : x.$$

Zu berücksichtigen ist die Temperatur und die bei der Einstellung der D. stets eintretende Volumveränderung, die sich besonders bemerkbar macht, wenn stark verdünnt werden mufs. In letzterem Fall mufs ev. zweimal eingestellt werden. (Apoth.-Ztg. **17**. 445. 28/6.) DÜSTERBEHN.

J. Jachzel, *Methode zur Schmelzpunktbestimmung in Fetten und Wachsarten.* In ein 1 mm starkes Rohr von 200 mm Höhe und 22 mm Durchmesser, das sich unten zu einem engen Röhrchen (15 mm Höhe u. 5 mm Durchmesser) verjüngt, wird ein Schrotkorn von 4 mm Durchmesser, umhüllt von einer gleichmäfsigen dünnen Schicht der zu untersuchenden Substanz — so dafs es also auf dem engen Röhrchen eben aufruht — hineingegeben. In dem weiten Rohrteile wird mittels eines Korkes ein genaues Thermometer derartig befestigt, dafs dessen Hg-Körper ganz nahe der Schrotkugel ist, ohne sie jedoch zu berühren. Das so beschickte Rohr wird nun senkrecht in ein mit einer Glas- oder Metallplatte überdecktes Becherglas von 160 mm Höhe und 80 mm Durchmesser so eingehängt, dafs sein unteres Ende etwa 25 mm vom Boden des Becherglases entfernt ist. Das Glas schwimmt in einem zweiten, Glycerin oder Rüböl enthaltenden Becherglase von 160 mm Höhe u. 110 mm Durchmesser, welch' letzteres auf einem Sandbade mit einer 10 mm hohen Sandschicht ruht. Man erhitzt mit einem regulierbaren Brenner langsam und gleichmäfsig, so dafs die Temperaturzunahme etwa 1° C. pro Minute beträgt, wobei zweckmäfsig zur leichteren Kontrolle der Temperaturerhöhung in dem als Luftbad dienenden Becherglase ein zweites Thermometer sich befindet. Als Schmelzpunkt gilt die Temperatur im Inneren des Röhrchens, bei welcher die Schrotkugel aus dem engen Röhrchen herausfällt. — Das gleichmäfsige Überziehen der etwa 0,9 g schweren Schrotkugel mit der zu prüfenden Substanz geschieht leicht, indem man das an einer feinen Stahlspitze befestigte Schrotkorn in die vorher geschmolzene u. filtrierte Probe eintaucht. Nach völligem Erkalten wird durch schwaches Aufklopfen auf die Spitze die Kugel von derselben entfernt. Das Erwärmen erfolgt erst nach vollkommen konstanter Temperatur im Apparat. Die Methode ergab bei Paraffin, Hammeltalg, Bienenwachs u. Stearin mit den nach POHL (Tropfenbildung) gefundenen Konstanten gut übereinstimmende Zahlen. — Bezugsquelle des App.: Dr. PETERS & ROST, Berlin. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 150—51. Juli.) ROTH.

George Edward Thomas und Clarence A. Hall, *Neue Apparate für die*

Wasseranalyse. I. Es wird ein Apparat beschrieben, der zur *Bestimmung von freiem u. Albuminoidammoniak* nach Wanklyn dienen soll. Derselbe besteht aus einer Batterie von sechs Kolben, die in ein Brennergehäuse eingesetzt sind. Die Kolben ruhen auf Drahtnetzen in Löchern von $4^3/_8$ Zoll Durchmesser. Als Brenner dienen modifizierte Fletcherbrenner. Fig. 14 stellt einen Querschnitt dar. Die Kolben fassen ca. 1800 ccm u. haben Seitenansätze u. Glasstopfen. Die Schlangen befinden sich in einem kupfernen Mantel. An den beiden entgegengesetzten Enden (*a*) tritt das Kühlwasser ein und läuft in der Mitte bei *b* über. Die Vorteile des Apparates bestehen in der Art der Verb. der Flaschen mit den Kühlschlangen (der seitliche Ansatz des Kolbens ragt ein Stück in das Zinnrohr hinein) und dem Vorhandensein der Glasstopfen, die es ermöglichen, daſs die alkal. $KMnO_4$-Lsg. eingefüllt wird, ohne daſs die Verb. mit den Kühlern gelöst zu werden braucht.

II. Fig. 15 stellt einen Probenehmer für die *Bestimmung von gelöstem O oder CO_2* dar. Derselbe besteht aus einer kupfernen, mit Blei beschwerten Hülse, in die eine kalibrierte Flasche von ca. 250 ccm Fassungsvermögen eingesetzt ist. Die Hülse wird von drei Kupferdrähten gehalten, die bei *c* zusammengefaſst u. an den Kupferdraht *d* angehängt sind. Ein Glasrohr, das durch eine der Bohrungen des Kautschukstopfens bis fast zum Boden der Flasche geführt ist, dient für den Eintritt des W. Die andere Bohrung enthält ein Rohr für die austretende Luft. Ersteres trägt eine Kappe, letzteres ein bis zur Oberfläche reichendes Gummirohr. Der Draht *d* u. das Gummirohr sind mit einem Schutzschlauch überzogen. Die Flasche wird in die gewünschte Tiefe gesenkt, dort mit Hilfe einer Schnur die Kappe entfernt und die Flasche so lange in der Tiefe gelassen, als durch *f* noch Luft entweicht.

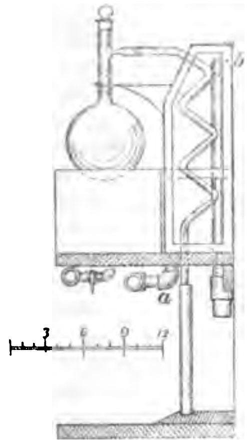


Fig. 14.

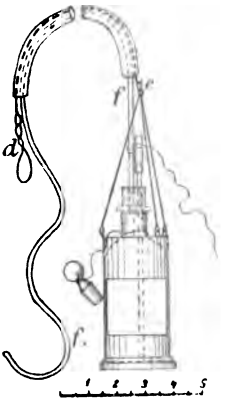


Fig. 15.

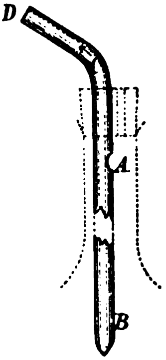


Fig. 16.

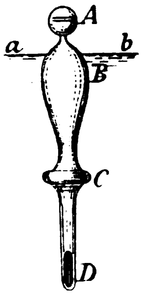


Fig. 17.

III. Zur *Bestimmung der in W. suspendierten Masse* ist Filtration durch Asbest die geeignetste Methode. In einen Gooch'schen Tiegel wird eine 3 mm hohe Schicht Sand und auf diese aufgeschwemmter, langfaseriger Asbest gebracht. Wenn die Asbestschicht genügend hoch ist, wird ein perforierter Porzellanhut eingesetzt u. der Tiegel fast vollkommen mit Asbest gefüllt. Das Filter wird 5 Stunden lang bei 110° getrocknet und gewogen. Bei Ausführung der Bestimmung werden die Filter mittels Gummischlauch an den 1000 ccm der Probe enthaltenden Flaschen befestigt u. umgekehrt in ein Gestell eingesetzt. An den Wandungen der Flaschen zurückbleibende Partikel werden mit einem Teile des Filtrates abgespült und in gleicher Weise wie

zuvor auf das Filter gebracht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 535—39. Juni. [12/3.] Chem. Lab. der Wasserwerke von Philadelphia.) ALEXANDER.

W. Jesse Lovett, *Ein leicht hergestellter und zuverlässiger Dephlegmator für Kjeldahldestillationen.* Der Dephlegmator (Fig. 16) besteht aus einem bei *C* in geeigneter Weise gebogenen, bei *B* ausgezogenen Glasrohr *B D* von nicht weniger als 9 mm innerem Durchmesser, in welches bei *A* ein Loch eingeblasen ist, und dessen unteres Ende *B* nahe am Boden des Destillationskolbens sich befindet; seine Anwendung ist aus nebenstehender Figur ersichtlich. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 849—50. 30/6. [26/5.*].) HENLE.

B. Diethelm, *Modifikation des Rey'schen Bürettenschwimmers.* Der Doppelkugelschwimmer von REY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2098; C. **91**. II. 401) hat den Fehler, daß beim Nachfüllen der Bürette mit Fl. sich die obere Kugel in den meisten Fällen an die Wandungen anlegt und weder durch Klopfen, noch durch Schütteln von demselben loszulösen ist. Bei der neueren Form (Fig. 17) ist solches nicht der Fall. Die Fl. reicht bis *a*—*b*, bei *A* wird außerhalb der Fl. abgelesen. Die Birne *B* verdrängt viel Fl. und macht so den Schwimmer sehr leicht, wobei noch gerade wegen ihrer Form die Fehler infolge von Kapillarität praktisch verschwindend klein werden. Der Teller *C*, im untersten Drittel des Ganzen angebracht, dient als Führung und bewirkt gleichzeitig, daß der Schwimmer besser zentriert wird. Sein Durchmesser ist gleich dem Durchmesser der Birne. Im Fuße *D* befindet sich Quecksilber, um den Schwerpunkt in den untersten Teil des Schwimmers zu bringen. Zu beziehen durch Dr. BENDER und Dr. HOBEIN, Filiale Zürich. (Chem.-Ztg. **26**. 607. 2/7. Zürich.) WOY.

Edwin Dowzard, *Apparat zur Bestimmung geringer Mengen von Arsen.* Der durch eine Figur veranschaulichte App. beruht darauf, daß mit 5%iger $HgCl_2$-Lsg. befeuchtetes und dann getrocknetes Filtrierpapier durch Spuren von Arsenwasserstoff ein citronengelbes bis dunkelorangefarbiges Aussehen erhält. 2 ccm HCl (D. 1,124) werden mit 6 Tropfen einer 15%igen CuCl-Lsg. und mit der zu prüfenden Substanz versetzt und auf 8 ccm verdünnt; die Fl. wird in einen schmalen Standcylinder gegeben, der einen gereinigten Zinkstab enthält und in W. von 60° steht. Auf den Cylinder ist eine Kammer gesetzt, welche den entwickelten Gasen den Zugang zum Reagenspapier gestattet, nachdem dieselben noch eine Schicht Glasperlen (oder Baumwolle), die mit einer Lsg. von Bleiacetat oder CuCl befeuchtet ist, passiert haben. (Vergl. Proceedings Chem. Soc. **17**. 92; C. **1901**. I. 1177.) Das Papier wird nach Ablauf von 30 Min. im vollen Tageslicht betrachtet. — Bei Abwesenheit organischer Substanzen ist die Rk. außerordentlich empfindlich; $^1/_{4000000}$ g, in günstigen Fällen noch $^1/_{20000000}$ g, kann damit nachgewiesen werden. Organische Stoffe müssen zunächst unter Zugabe von reinem CaO getrocknet und geglüht werden. Bei Ggw. von Sulfit oder Hypophosphit wird mit Bromwasser oxydiert und das überschüssige Br vertrieben. Quantitative Versuche verlangen die Anwendung konstanter Mengen der Reagenzien, sowie gleichbleibende Zeitdauer u. Temperatur. (Chem. News **86**. 3. 4/7.) BÖTTGER.

B. Neumann, *Elektroden für Elektroanalyse.* Die von KRAUSE (Chem.-Ztg. **26**. 356; C. **1902**. I. 1143) angegebene Elektrodenform ist weder neu, noch hat sie die von ihr behaupteten besonderen Vorzüge. Vf. bespricht kurz die prinzipiell richtigste Elektrodenform für Elektroanalyse und kommt zu dem Ergebnis, daß man bei Verwendung von Schalenelektroden durchbrochene Eimerelektroden, bei Verwendung von Mantelelektroden aufgeschlitzte Cylinder mit durchlochtem Mantel, am besten aber Platindrahtnetzelektroden verwenden sollte. Ein dringendes Bedürfnis zur Erfindung neuer Elektrodenformen liegt augenblicklich nicht vor. (Chem.-Ztg. **26**. 619—20. 5/7.) WOY.

W. G. Schaposchnikoff, *Trockene Absorptionsröhren für die organische Elementaranalyse.* Vf. empfiehlt als Absorptionsgefäße 10 cm lange U-Röhren mit eingeschliffenen hohlen Stopfenhähnen. Zur Absorption der CO_2 dient Natronkalk. Das Chlorcalciumrohr hat eine Art PELLIGOT'sche Röhre angeschmolzen, in deren unteren engen Biegung ein Tropfen Quecksilber die Geschwindigkeit des Gasstromes zu kontrollieren gestattet. Die Röhren sind von MAX KAEHLER und MARTINI-Berlin W., zu beziehen. (Chem.-Ztg. **26**. 607. Kiew.) WOY.

L. Grünhut, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an Mineralquellen.* v. THAN wollte schon 1865 die Ergebnisse einer *Wasseranalyse* in Ionenform geschrieben wissen. Die Entw. der Ionentheorie läfst diese Forderung immer mehr als allein berechtigt erscheinen. KOEPPE war der erste, welcher systematische Unterss. der Gefrierpunktserniedrigung und elektrischen Leitfähigkeit an Mineralquellen vorgenommen hat. Hierbei war bei CO_2-freiem W. die aus dem Gefrierpunkt berechnete Konz. in Molen pro Liter W. höher, als die aus der chemischen Analyse berechnete. KOEPPE stellt zur Erklärung dieser Erscheinung die Hypothese auf, dafs in gewissen Mineralquellen noch Stoffe vorhanden sind, welche durch die chemische, in der üblichen Weise ausgeführte Analyse nicht mit bestimmt werden. Vf. legt die Gründe auseinander, welche diese Hypothese als sehr unwahrscheinlich erscheinen lassen. Er seinerseits möchte die überschüssige Molenzahl in CO_2-freiem Mineralw. auf eine Abspaltung von Hydroxylionen aus dem W. zurückführen, wozu allerdings nötig wäre, dafs die Hydrolyse der Carbonate in Ggw. anderer Salze erheblich über das Mafs hinaus gesteigert sein müfste, das in reinen Lsgg. zu beobachten ist. (Z. f. angew. Ch. **15**. 643—50. 2/7. [22/5*.] Wiesbaden. Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Düsseldorf.) WOY.

H. Causse, *Über die Bestimmung des organischen Stickstoffs im Wasser.* An die Stelle des 1867 von WANKLYN, CHAPMAN und SMITH vorgeschlagenen Verf. zur Bestimmung des Albuminoid- oder organischen N im W. hat Vf. das folgende gesetzt, welches die Unregelmäfsigkeiten der $KMnO_4$-Wirkung vermeidet und die Gesamtmenge des organischen N zur Bestimmung bringt: Zu einem oder mehreren 1 W. setzt man pro 1 25 ccm 20%. $BaCl_2$ enthaltenden Barytw. hinzu, verschliefst die Flasche u. läfst absitzen. Den Nd. filtriert man nach 24 Stdn. ab, wäscht ihn aus, erhitzt ihn 20 bis 25 Minuten lang mit dem doppelten Volum 10%ig. K_2CO_3-Lsg. auf dem Wasserbade und vollendet die Zers. des Nd. durch eine nochmalige Behandlung des Rückstandes mit dem halben Volum Pottaschelsg. Die beiden, bei der Zers. des Nd. gewonnenen, mehr oder weniger gefärbten Filtrate samt Waschwässern säuert man mit H_2SO_4 an, dampft sie zur Trockne und zerstört in dem Rückstand die organische Substanz in üblicher Weise durch 5 ccm konz. H_2SO_4. Die farblos gewordene Fl. verd. man nach dem Erkalten mit 100 ccm dest. W., verjagt etwa vorhandene SO_2 durch Erhitzen, setzt zur erkalteten Fl. Phenolphtaleïn und Kalilauge im Überschufs, destilliert zweimal je 25—30 ccm ab, verd. die vereinigten Destillate auf 100 ccm und bestimmt das NH_3 nach NESSLER.

1000 ccm W. enthielten im Januar bis März 0,03, im April bis Mai 0,05, im Juni bis Oktober 0,06 bis 0,08, im November bis Dezember 0,04—0,03 mg organischen N. Die Krystallviolettrk. (Rev. intern. falsific. **15**. 16; C. **1902**. I. 778) war dementsprechend im ersten Fall eine positive beständige, im zweiten Fall eine weniger scharfe, im dritten Falle eine negative oder zweifelhafte, und im letzten Fall eine positive. Der N-Gehalt des W. sinkt also im Winter und erreicht sein Maximum im Juni bis Oktober. Nimmt man die Methylviolettrk. als Mafsstab für die Reinheit des W., so würde der höchstzulässige Gehalt an organischem N für Trinkwasser 0,08 mg pro Liter betragen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1520—22. [23/6.*].) DÜSTERBEHN.

C. Glücksmann, *Über das Jodeosin als Indikator der titrimetrischen Sättigungsanalyse.* (Forts. von Z. Österr. Apoth.-V. **40.** 390; C. **1902.** I. 1131.) Jodeosin ist ähnlich wie Methylorange gegen Kohlensäure indifferent, gestattet daher die direkte Titrierung der Carbonate. Da sich Lsgg. von Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat unbegrenzt halten, so läßt sich eine S. jederzeit mit Jodeosin leicht gegen diese Urtiterlsg. einstellen. Die Pyrophosphorsäure verhält sich dem Jodeosin gegenüber, wie eine zweibasische S., Metaphosphate reagieren neutral. (Wird fortgesetzt.) (Z. Österr. Apoth.-V. **40.** 773—74. 8/7. Chemisch-pharmazeutisches Lab. des allgemeinen Österreichischen Apotheker-Vereins.) Woy.

Surre, *Mikrochemische Analyse einiger Alkaloide.* Vf. hat die Alkaloide in neutraler oder schwach saurer Lsg. mit dem Reagens von Mayer, Bouchardat u. Marmé zusammengebracht, indem er auf die Mitte des Objektgläschens je einen Tropfen der Alkaloidlsg. u. des Reagenzes gab, den Nd. sodann in einigen Tropfen absol. A. wieder löste u. die Krystallisation der sich allmählich wieder ausscheidenden Verb. u. Mkr. im gewöhnlichen und polarisierten Licht betrachtete. Eine Krystallisation trat nur in wenigen Fällen ein, u. zwar mit dem Mayer'schen Reagens beim Strychnin u. Codeïn, mit dem Bouchardat'schen Reagens beim Brucin, Atropin u. Hyoscyamin u. mit dem Marmé'schen Reagens beim Morphin, Papaverin u. Sparteïn, während die übrigen Alkaloide unter den angegebenen Bedingungen amorphe Ausscheidungen gaben. Das Krystallisationsbild ist vom Vf. in den oben angegebenen acht Fällen genau beschrieben. Für die Praxis haben diese Rkk. kaum einen Wert, denn etwa vorhandene Ptomaine verhindern die Krystallisation der in den ersten drei Gruppen genannten Alkaloide völlig. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27.** 626 bis 629. 20/6.) Düsterbehn.

Frank B. Carpenter, *Analyse von rohem Schwefel.* Roher S enthält zuweilen krystallwasserhaltiges Ca-Sulfat, was die Bestimmung des S durch Verbrennen unmöglich macht. In diesem Fall kocht man zweckmäßig den zu untersuchenden Schwefel 10 Minuten lang mit verd. HCl aus, wodurch $CaSO_4$ gel. wird; man filtriert durch einen Goochtiegel, trocknet u. wägt. Im Rückstand kann der S durch Verbrennen oder genauer durch Extraktion mit CS_2 bestimmt werden. (J. Soc. Chem. Ind. **21.** 832. 31/6. [23/5.*].) Henle.

Domenico Ganassini, *Neue Reaktion zum Nachweis von Schwefelwasserstoff.* Zum Nachweis von Molybdän wird dasselbe nach einer bekannten Rk. in Alkalimolybdat verwandelt, nach Zusatz von etwas Rhodankalium mit HCl oder H_2SO_4 angesäuert und mit einigen Zinkstückchen versetzt, worauf durch Einw. des Wasserstoffs infolge B. von Rhodanmolybdän eine flüchtige blutrote Färbung entsteht. Dieselbe ist stabiler und kann zum *Nachweis geringster Spuren von Molybdän* dienen, wenn man zu geringen Mengen von festem Ammoniummolybdat (selbst $^1/_{100}$ mg) 1—2 Tropfen Rhodankaliumlsg. (enthaltend wenigstens die doppelte Gewichtsmenge KCNS als das vorhandene Mo) fügt, mit HCl ansäuert und die weitläufig verteilte geringe Fl. einen Augenblick den Dämpfen von H_2S aussetzt. Es entsteht sogleich eine mehr oder weniger intensive Violettfärbung, die beim Trocknen blau wird. Diese Rk. kann natürlich auch zum Nachweis geringer Mengen von Rhodansalzen dienen, indem man das Rhodanalkali, zweckmäßig in fester Form, nach Zusatz von Ammoniummolybdat und HCl H_2S-Dämpfen aussetzt. Vor allem aber benutzt Vf. dieselbe zum Nachweis von H_2S, indem er die getrennt bereiteten Lsgg. von a) 1,25 g Ammoniummolybdat in 50 ccm destilliertem W. und b) von 2,5 g Rhodankalium in 45 ccm W. zur Darst. des Reaktivs mischt und mit 5 ccm konz. HCl ansäuert; das goldgelb gefärbte Reagens hält sich in geschlossener Flasche u. gegen Licht geschützt mehrere Tage. Die Rk. selbst führt man in der Weise aus, daß man entweder einen

in das Reagens getauchten Streifen Filtrierpapier oder den damit angefeuchteten Boden einer Porzellanschale über dem Versuchsrohr hält, bezw. in das zu untersuchende Medium bringt. Noch empfindlicher wird die Rk., wenn man, wie z. B. bei der Unters. von Trink- u. Mineralwässern, in folgender Weise verfährt: Zu der betreffenden Probe, 20 ccm, fügt man 1—2 ccm einer wss. 20%ig. KCNS-Lsg., säuert mit HCl oder H_2SO_4 an u. fügt eine kleine Menge einer 5%ig. Ammoniummolybdatlsg. hinzu und mischt, worauf die Fl. sogleich sich violett bis intensiv rot färbt, je nach der vorhandenen Menge von H_2S; bei Abwesenheit desselben entsteht nur Gelbfärbung, im letzteren Fall färbt sich beim Schütteln mit Ä. derselbe nur einen Augenblick gelb, die unten stehende Fl. bleibt farblos, während beim Ausäthern der rotgefärbten Fl. diese wie der Ä. selbst gelbrot gefärbt bleiben. Das Rhodansalz mufs bei der Rk. in starkem Überschufs, das Molybdat in verhältnismäfsig geringer Menge vorhanden sein. Ggw. von Eisen wirkt bei dieser Rk. kaum störend, da einmal bei Ggw. von H_2S das Eisen in Mineralwässern stets als Ferrosalz vorhanden ist, und ferner die durch Ferrisalz bedingte Färbung auf Zusatz von Oxalsäure verschwindet. Man wird daher bei eingetretener Rotfärbung vor Zusatz des Ammoniummolybdats der Fl. eine ganz geringe Menge Oxalsäure zufügen. (Boll. Chim. Farm. **41**. 417—19. Juni. Pavia. Chem.-pharmazeut. u. toxikolog. Univ.-Inst.) ROTH.

H. D. Dakin, *Notiz über die Anwendung von Persulfaten in der Analyse.* Die Persulfate des Kaliums und Ammoniums sind verhältnismäfsig leicht in reinem Zustande zu gewinnen und durch grofse Haltbarkeit ausgezeichnet, so dafs ihre Verwendung bei der Analyse von grofsem Wert sein würde. Vf. hat einige diesbezügliche Verss. angestellt; es hat sich gezeigt, dafs Mangansalze durch K- oder NH_4-Persulfat leicht u. vollständig als Mangandioxydhydrat gefällt, u. dafs Chromsalze in alkal. Lsg. vollkommen zu Chromaten oxydiert werden. Das Kaliumpersulfat scheint sich auch als Oxydationsmittel bei der KJELDAHL'schen N-Bestimmung, insbesondere bei der Analyse schwer zersetzlicher Substanzen, verwerten zu lassen. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 848—49. 30/6. [26/5.*].) HENLE.

A. Dupré, *Die Bestimmung des Perchlorats im Salpeter.* Folgendes Verf. ist zu empfehlen: Man erhitzt 20 g Salpeter in einem Nickeltiegel eine Stunde lang auf 545°, löst in W., füllt auf 200 ccm auf, überzeugt sich mit Hilfe der MOHR'schen Methode von dem ungefähren Cl-Gehalt der Lsg., zieht 100 ccm ab, versetzt mit einem geringen Überschufs titrierter $AgNO_3$-Lsg., fügt 4 ccm starker HNO_3 hinzu und erhitzt eine halbe Stunde auf dem Sandbade. Nach dem Erkalten filtriert man, wäscht den Nd. gründlich aus, giebt zum Filtrat einige Tropfen Fe-Persulfat und titriert mit Rhodanammonium. In ganz derselben Weise bestimmt man in weiteren 10 g des zu analysierenden Salpeters dessen Cl-Gehalt, ohne ihn zuvor zu erhitzen; aus der Differenz der beiden Bestimmungen läfst sich die Menge des im Salpeter enthaltenen Perchlorats berechnen. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 825—27. 30/6. [2/6.*].) HENLE.

H. D. Law, *Einige Experimente mit der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode.* Vf. hat mit Hilfe der KJELDAHL'schen Methode eine Reihe von N-Bestimmungen ausgeführt, welche die Frage entscheiden sollten, ob und inwieweit die gefundene N-Menge abhängt von der Zeitdauer des Erhitzens des Reaktionsgemisches. Es hat sich gezeigt, dafs es bei Ausführung der KJELDAHL'schen Methode wesentlich darauf ankommt, eine klare Lsg. zu erzielen, dafs aber, sobald die Fl. klar geworden ist, die Menge des gebildeten Ammoniaks nicht mehr zunimmt, und demgemäfs Erhitzen des Reaktionsgemisches über diesen Punkt hinaus keinen Wert hat. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 847—48. 30/6. [26/5.*].) HENLE.

W. Vaubel, *Zur Analyse des Natriumnitrits.* Gegenüber den Ausführungen

von GNEHM und von LUNGE (Z. f. Farben- und Textilchemie 1. 230—31; C. 1902. I. 1307) hält der Vf. seine Angaben bezügl. der Brauchbarkeit der Sulfanilsäuremethode zur Bestimmung des Natriumnitrits aufrecht (Z. f. Farben- u. Textilchemie 1. 339. 15/6. Darmstadt. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Alice Mac Michael Jefferson, *Aromatische Basen als Fällungsmittel für seltene Erdmetalle.* Vf. hat die Einw. von Anilin, o-Toluidin, Xylidin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Benzylamin, Pyridin, Chinolin, Diphenylamin und Phenylhydrazin auf Salze des Zirkons, Thoriums, Lanthans, Neodyms und Praseodyms untersucht.

I. Zirkon. Eine bestimmte Menge der Lsg. des Nitrats wurde auf 50 ccm verd. und unter Schütteln die betreffende Base zugesetzt. Der entstandene Nd. wurde nach ca. zwölfstündigem Stehen abfiltriert, gewaschen, getrocknet, verascht und das zurückbleibende ZrO_2 gewogen. In ähnlicher Weise wurde auch bei den anderen Metallsalzen verfahren. Durch Anilin, o-Toluidin, Xylidin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Benzylamin, Pyridin, Piperidin und Chinolin wird Zirkon quantitativ gefällt, dagegen nicht durch Phenylhydrazin.

II. Thorium wird quantitativ durch dieselben Basen gefällt, wie Zirkon. Die Fällung erfordert aber in manchen Fällen sehr lange Zeit. Es wurde ebenfalls die Lsg. des Nitrats angewandt.

III. Cer. Als Ausgangsmaterial diente das orangerot gefärbte Cerammoniumnitrat. Quantitative Fällung bewirken Anilin, o-Toluidin, Diäthylanilin, Benzylamin, Pyridin, Piperidin. Die durch Xylidin, Dimethylanilin, Chinolin, Diphenylamin bewirkten Fällungen sind nicht quantitativ.

IV. Lanthan. Angewandt wurden Lsgg. des Chlorids und des Lanthan-Ammoniumnitrats. Nur ausgesprochen basische Verbb. (Benzylamin und Piperidin) vermögen das Lanthan vollkommen auszufällen. Die schwächeren Basen bewirken nur teilweise Fällung oder reagieren überhaupt nicht.

Ein analoges Verhalten zeigten V. Praseodym und VI. Neodym. Zur Unters. des Praseodyms dienten die grün gefärbten Salze $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ und $Pr(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$.

Da gewisse Salze quantitativ ausgefällt werden, andere dagegen mit dem gleichen Fällungsmittel überhaupt nicht reagieren, wurde eine Reihe von Verss. zur Trennung bestimmter Salzgemische angestellt. Durch Chinolin konnten Thorium von Neodym, Zirkon von Neodym und Thorium von Lanthan quantitativ getrennt werden. Mittels Anilin wurden getrennt Thorium, sowie Zirkon von Lanthan und Thorium von Praseodym, o-Toluidin bewirkt die Trennung von Cer und Praseodym. Durch Xylidin kann Zirkon sowohl von Lanthan, als auch von Praseodym getrennt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 540—62. Juni. [22/2.] JOHN HARRISON. Lab. of Chemistry. Univ. of Pennsylvania.) ALEXANDER.

J. L. Danziger, *Eine neue qualitative Kobaltprobe.* 5 ccm der zu prüfenden Lsg. werden mit HCl angesäuert, festes Ammoniumthioacetat (CH_3COSNH_4), einige Tropfen Stannochloridlsg. und ein gleiches Volum Amylalkohol, bezw. ein Gemisch von Aceton und Äther oder Alkohol und Äther zugefügt. Das Gemisch wird stark geschüttelt. Nach der Scheidung ist die obere Schicht noch bei einem Gehalte von 1 Teil Co in 500000 Teilen W. blau gefärbt. Die Intensität der Färbung entspricht dem Gehalte an Co. Diese Blaufärbung wird durch eine nicht krystallisierbare Verb. von der Zus. $(CH_3COS)_2Co \cdot 2CH_3COSNH_4$ hervorgerufen. Entsprechend ist das bei der VOGEL'schen Kobaltprobe (vgl. TREADWELL, Z. anorg. Ch. 26. 108; C. 1901. I. 421) entstehende Ammonium-Kobaltthiocyanat zusammengesetzt. Durch Vergleiche wurde festgestellt, daſs die Empfindlichkeit der Thioacetat- und Thiocyanatmethode gleichgroſs ist. Die Empfindlichkeit der Thiocyanatmethode ist bedeutend gröſser,

als TREADWELL angiebt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 578—80. Juni [17/3.] HAVEMEYER Laboratories, Columbia Univ. Quantitative Lab.) ALEXANDER.

C. Roscoe Spare u. **Edgar F. Smith**, *Die elektrolytische Trennung von Quecksilber und Kupfer*. (Chem. News **85**. 280—81. — C. **1901**. II. 795.) ALEXANDER.

S. W. Parr, *Notiz über die volumetrische Bestimmung von Kupfer*. Die vom Vf. beschriebene Methode zur volumetrischen Bestimmung von Cu (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 685; C. **1900**. II. 1037) giebt zuweilen eine unbefriedigende Endrk., und zwar wahrscheinlich deshalb, weil das Cuprohydroxyd unter den gegebenen Bedingungen nur langsam und darum leicht unvollständig oxydiert wird. Beim Ansäuern wird noch vorhandenes Cuprohydroxyd in Cuprorhodanat zurückverwandelt, auf das $KMnO_4$ nur langsam einwirkt. Diese Schwierigkeit kann durch folgende Modifikation vermieden werden: Der ausgewaschene Nd. von Cuprorhodanat und der Asbest werden in das Becherglas zurückgebracht, 10 ccm einer 10%igen KOH-Lsg., dann 10 ccm NH_3 (D. 0,96) zugesetzt und unverzüglich mit Normalpermanganat titriert, bis beim Erwärmen die überstehende Fl. grün gefärbt bleibt. Das Erwärmen soll nicht zu lange dauern und braucht 45—55° nicht zu überschreiten. Dann wird $^1/_3$ oder $^1/_4$ der verbrauchten Menge $KMnO_4$ im Überschufs hinzugefügt und das Gemisch fünf Minuten stehen gelassen, worauf mit 25 ccm H_2SO_4 (1 konz. S. auf 1—2 W.) angesäuert und bis zum Eintritt der gewöhnlichen Rosafärbung die Titration fortgesetzt wird. Die beim Zusatz der S. zu der alkal. Lsg. eintretende Erwärmung beeinflufst das Resultat nicht. In Kupferlsgg. und in vier Erzen wurde der Cu-Gehalt elektrolytisch und nach dem beschriebenen Verf. bestimmt, wobei fast immer übereinstimmende Resultate erhalten wurden. — Bei Legierungen etc., die sowohl Pb als auch Sn enthalten, mufs eines der beiden Metalle entfernt werden, da sich $KMnO_4$ reduzierendes Bleistannit bilden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 580—81. Juni [31/3.] Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

James Brakes, *Die volumetrische Bestimmung von Molybdän im Molybdänstahl und im Ferromolybdän*. Vf. hat die kürzlich von KOPP (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 186; C. **1902**. I. 953) zur Bestimmung des Mo angegebene Methode in einigen Punkten modifiziert u. empfiehlt, wie folgt, zu verfahren: Man löst 5 g der zu analysierenden Substanz in Königsw., verdampft zur Trockne, nimmt mit HCl u. 20 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 1) auf u. dampft ein bis zum Entweichen von SO_3-Dämpfen. Man versetzt mit W., erwärmt bis zur vollständigen Lsg., bringt die Fl. in einen Literkolben, fügt 100 ccm NH_3 (D. 0,9) hinzu, schüttelt durch, läfst erkalten, verd. bis zur Marke, filtriert, bringt 500 ccm des Filtrats in einen Cylinder von 800 ccm Inhalt, säuert mit 40 ccm H_2SO_4 (D. 1,6) an, läfst die Fl. durch einen Reduktor hindurchfliefsen und titriert mit $KMnO_4$. Der Fe-Faktor der verbrauchten $KMnO_4$-Lsg., multipliziert mit 0,605, giebt den Gehalt an Mo. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 832. 30/6. [23/5.*].) HENLE.

Ed. Hirschsohn, *Über eine neue Reaktion des Cholesterins*. Verflüssigte Trichloressigsäure (9 Tle. S. und 1 Tl. W.) färbt Cholesterin (1 mg + 10 Tropfen des Reagenzes) nach etwa 1 Stde. hellviolett, nach 12 Stdn. intensiv rotviolett. Wird das erwähnte Gemisch bis zum Aufkochen erhitzt, so färbt es sich sofort rot mit schwacher Fluoreszenz; nach $^1/_4$ Stde. wird die Farbe himbeerrot, nach 12 Stdn. blauviolett und nach 24 Stdn. blau. Verstärkt wird diese Rk. durch die Ggw. HCl abspaltender Mittel, z. B. von Chloracetyl oder Chloracetylchlorid, Chlorantimon, PCl_5, oder durch eine Lsg. von 9 Tln. Trichloressigsäure in 1 Tl. Salzsäure (D. 1,12). — Das gleiche Reagens giebt auch mit einigen äth. Ölen u. Harzen schöne Farben-

rkk., über die Vf. später berichten wird. (Pharm. Centr.-H. 43. 357—58. 10/7. Dorpat.) Düsterbehn.

F. H. Alcock, *Die Essigsäureprobe für Terpentinöl.* Vf. bespricht einige mit bestimmten Terpentinölproben angestellten Verss. Die Resultate stehen mit den Angaben von Squire und Caines (S. 232) im Einklang. (Pharm. Journ. 68. 550. 28/6.) Alexander.

J. Boes, *Über die Prüfung von Hühnereiweifs.* Zur Beurteilung der Güte eines Hühnereiweifses reichen die Prüfungsvorschriften des DAB. IV. nicht aus. Von grofsem Einflufs auf die Güte des Präparats ist die Art der Darst. u. die Provenienz. Bei der Darst. mufs die Temperatur unter 50° gehalten und das Eindampfen im Vakuum vorgenommen werden. — Einen sicheren Mafsstab für die richtig geleitete Darst. hat man in einem haltbaren, einwandsfreien Eisenpräparat. Es würde sich daher nach Ansicht des Vf.'s empfehlen, die Eisenrk. als zur Prüfung wohl geeignet mit unter die Prüfungsvorschriften des Eieralbumins aufzunehmen. (Apoth.-Ztg. 17. 462. 5/7.) Düsterbehn.

E. A. Kehrer, *Über den Nachweis des Stickstoffs von Pyrrolverbindungen mittels des Lassaigne'schen Verfahrens.* Die Überführung des Stickstoffs organischer Substanzen in Alkalicyanid durch Glühen der Proben mit Na oder K gelingt bei stark schwefelhaltigen Körpern nur unter den von Täuber (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3150; C. 1900. I. 66) angegebenen Bedingungen und versagt in der bisher gebräuchlichen Form der Ausführung ganz bei Substanzen, die leicht Stickstoff abgeben, ferner bei gewissen Pyrrolderivaten (Kehrer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1266; C. 1901. I. 1324; Feist, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1559; C. 1902. I. 1228). — Man gelangt jedoch durch folgende Modifikation des Lassaigne'schen Verf. fast immer zum Ziel: Eine kleine Menge Substanz wird in die nicht zu kurze Spitze eines ausgezogenen Glasröhrchens, wie man es zur Reduktion der arsenigen S. durch Kohlensplitterchen verwendet, eingebracht. Nachdem durch Klopfen ein Kanal für die sich entwickelnden Dämpfe hergestellt ist, erhitzt man das Alkalimetall, welches sich im unteren, nicht verjüngten Teil des Röhrchens befindet, zum Glühen und erwärmt hierauf die Substanz mit Hilfe eines besonderen Flämmchens bis zur Zers. Hierbei ist darauf zu achten, dafs die entweichenden Dämpfe nur bis zum glühenden Metall gelangen; zu rasche Dampfbildung würde die Wirkungsfähigkeit des Natriums verringern und eventuell ein Herausschleudern desselben aus dem Röhrchen veranlassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2523—25. 12/7. [27/6.] Lab. f. allgem. Chemie. Techn. Hochschule. Stuttgart.) Stelzner.

Henri Taffe, *Nachweis der Salicylsäure in Nahrungsmitteln durch die Farbenreaktion der Eisensalze.* (Vgl. Ann. Chim. anal. appl. 7. 18; C. 1902. I. 544.) Vf. schlägt jetzt die Verwendung von reinem PAe. (D. $<$0,700) an Stelle des Ä.-PAe.-Gemisches vor. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 701—2. 5/7.) Düsterbehn.

J. Hertkorn, *Beitrag zum Nachweise von mineralischen und organischen Verunreinigungen in Hartharzen.* Als organische Verunreinigungen kommen in Betracht hauptsächlich: Rinden, Wurzel, Holz u. Blätterfragmente, sowie Humus u. humusähnliche Stoffe, als mineralische Verunreinigungen: Sand, Lehm, Thon, Kalksteinfragmente, Kiesel, Mergel etc. Namentlich die organischen Verunreinigungen wirken sehr störend, u. a. dadurch, dafs sie in der über 300° h. Schmelze verkohlen u. die Hartharze intensiv färben. Zur Lsg. dient eine Mischung von 20—25 Tln. Amylacetat, 40—50 Tln. Amylalkohol u. 25—40 Tln. 96%ig. Äthylalkohol. In ein mit Glasstab tariertes, 50—125 ccm fassendes hohes Becherglas leichtester Sorte werden 5—*10 g* feinst gepulvertes, ev. noch gebeuteltes Hartkopalharz genau abgewogen, mit 25—50 ccm

des Lösungsmittels übergossen, wobei mit dem Glasstabe das Harzpulver mit Lösungsmittel ohne Unterbrechung gemischt u. ersteres in Schwebe gehalten wird, bis eine Klumpenbildung nicht mehr zu befürchten ist. Sodann stellt man das Glas in W. von 70—80° C., setzt das Umrühren bis zum angehenden Kochen des Lösungsmittels fort u. digeriert bei bedecktem Glase unter zeitweiligem Umrühren ca. $^1/_2$—1 Stunde. Ist sämtliches Kopalharz verschwunden, bezw. in Auflösung gegangen, erkenntlich an dem pulverförmigen, sandigen u. nicht backenden Bodensatze u. harzfreien Glasstab, so läfst man in der Wärme vollständig absitzen u. dekantiert die klare Harzlsg. vorsichtig in ein gröfseres, reines Becherglas, solange die Lsg. klar abläuft. Zu dem Harzrückstande giebt man von neuem 25—50 ccm Lösungsmittel u. wiederholt diese Manipulation so oft, bis ein Tropfen Dekantierfl. auf dem Platinblech beim Erhitzen des letzteren die Abwesenheit von Harz anzeigt. Da diese späteren u. weniger Harz enthaltenden Lsgg. sich schlechter klären u. nicht bodensatzfrei abgiefsen lassen, verwendet man gewogene Filter. Den harzfreien Rückstand, sowie das Filter spült man noch zweimal mit Äthyläther gut aus, giebt das Filter in das Becherglas zurück, läfst den Ä. an freier Luft verdunsten, trocknet sodann zuerst im offenen Trockenschranke u. nachher im geschlossenen bei 105° C. bis zur Gewichtskonstanz. Ist der trockene, im Glase befindliche Harzrückstand nicht lose u. pulverförmig, sondern klebt an den Glaswandungen teilweise noch fest, so mufs die Extraktion mit dem Amylacetat oder mit A. vervollständigt werden. Zur Aschenbestimmung benutzt man den vorliegenden Trockenrückstand oder verascht das Kopalharz direkt im Platintiegel mit salpetersaurem Ammonium. (Chem.-Ztg. **26**. 602—3. 2/7.) Woy.

J. **Hertkorn**, *Ein Beitrag zum Nachweis von Holzstoff in Zellstoff.* Die von Kaiser (Chem.-Ztg. **26**. 335; C. **1902**. I. 1176) für Holzstoff angegebene Farbstoffrk., bestehend in der Behandlung desselben mit Amylschwefelsäure, ist nach früheren Verss. des Vf.'s allen Alkylschwefelsäuren u. aromatischen Sulfosäuren mehr oder weniger eigen. Besonders die letzteren, vom Benzol aufwärts bis einschliefslich zum Anthracenöl, zeigen intensive Färbungen mit Holzstoff, während Zellstoff u. schwedisches Filtrierpapier in den meisten Fällen ganz ungefärbt bleibt. Je konzentrierter die Schwefelsäureverb. ist, desto tiefere Blau- oder Rotfärbung tritt auf. Die Solventnaphtasulfosäuren geben eine tief indigblaue Nüance, während die Anthracenölsulfosäure u. deren Oxydationsprodd. prachtvolle rote Färbungen auf Holzstoff erzeugen. Wird die Erhitzung der aromatischen Benzol-KW-stoffe mit konz. Schwefelsäure bis zum Auftreten der schwefligen S. gesteigert, so giebt das Reagens auf Holzstoff die intensivsten Färbungen in Rot u. Blau, das Reagens färbt dann aber auch den Zellstoff etwas an, jedoch in einer von der Holzstofffärbung verschiedenen Nüance. (Chem.-Ztg. **26**. 632. 9/7.) Woy.

J. **Formánek**, *Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege.* Der Vf. hat die *Absorptionsspektren der organischen Farbstoffe* untersucht, um eine Methode zum Nachweis der letzteren auszuarbeiten. Diese Methode bietet den Vorteil der leichten Ausführung und führt auch in vielen Fällen, wo die chemische Methode nicht ausreicht, zum Ziele. In seinem Werke: „Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe" (Springer, Berlin, 1900), hat der Vf. das System der Methode dargelegt und die Lage der Absorptionsspektren von mehr als 500 Farbstoffen in wss., alkoh. und amylalkoh. Lsg. beschrieben. Das weitere Studium der Absorptionsspektren ergab, dafs diese nicht willkürlich gestaltet sind, sondern dafs sie sich nach bestimmten Formen richten, deren Anzahl begrenzt ist, und zwar kommen sowohl bei den künstlichen wie bei den natürlichen Farbstoffen im ganzen 13 Formen vor, welche man als Grundformen betrachten kann. Es zeigt sich nun, dafs bestimmte Formen der Absorptionsspektren

bestimmten chemischen Gruppen der Farbstoffe eigentümlich sind; so zeigen z. B. Triphenylmethanfarbstoffe andere Formen als Azofarbstoffe. Innerhalb einer und derselben Farbstoffgruppe zeigen die einzelnen Farbstoffe die gleiche Form der Spektren, jedoch ist die Lage dieser gleichgeformten Spektren je nach der Zus. des Farbstoffes verschieden. So zeigen z. B. Malachitgrün und Brillantgrün dieselbe Form der Absorptionsstreifen, aber in verschiedenen Lagen, weil die Aminogruppe im einen Falle durch Methyl, im anderen Falle durch Äthyl substituiert ist. Ändert sich das Chromophor oder die auxochrome Gruppe oder auch nur die Anzahl der auxochromen Gruppen, so ändert sich auch die Form der Absorptionssteifen.

Befinden sich in einer Lsg. zwei oder mehrere Farbstoffe, deren Absorptionsstreifen nahe aneinander liegen, so sieht man ihre Absorptionsstreifen getrennt, wenn die Chromophore der Farbstoffe verschieden sind; hingegen fließen die nahe aneinander liegenden Streifen in einen zusammen, wenn die Farbstoffe derselben chemischen Gruppe angehören; der neue Streifen verschiebt sich zur Stelle des Absorptionsstreifens des in der Lsg. vorwaltenden Farbstoffes. Indessen kann sich die Beeinflussung zweier gelöster Farbstoffe auch in entgegengesetztem Sinne bemerkbar machen, nämlich so, daß der eine Farbstoff nicht die Einziehung, sondern die Abstoßung des Streifens des anderen Farbstoffes bewirkt.

Die Beschaffenheit der Absorptionsspektren kann auch durch die Natur des Lösungsmittels beeinflußt werden; ferner können chem. Reagenzien eine Änderung bewirken, jedoch nur, wenn sie den Farbstoff selbst verändern.

Die von Kundt (Poggendorf's Annalen **1874**. 615; Ann. d. Physik **4**. 34) aufgestellte Regel, daß die Absorptionsstreifen einer farbigen Lsg. sich um so mehr zum roten Ende des Spektrums verschieben, je größeres Brechungs-, bezw. Dispersionsvermögen das Lösungsmittel hat, kann nach dem Vf. nicht als wirkliche Regel gelten. Von 542 untersuchten Farbstoffen richteten sich nämlich nur 284 nach derselben, die übrigen verhielten sich entweder im umgekehrten Sinne, oder das Lösungsmittel hatte auf die Lage der Streifen keinen Einfluß.

Im allgemeinen ist die Farbe der Farbstofflsg. die Komplementärfarbe desjenigen Bezirkes des Spektrums, in welchem die Absorptionsstreifen des Farbstoffes liegen; z. B. findet man die Absorptionsstreifen grüner Farbstofflsgg. im roten Bezirke des Spektrums. Bei fluoreszierenden Farbstoffen kann eine Abweichung von dieser Regel eintreten.

Wird die Lösungsfarbe eines Farbstoffes durch Verwendung anderer Lösungsmittel oder durch Zusatz von Reagenzien geändert, so wird das Absorptionsspektrum in denjenigen Spektralbezirk verschoben, welcher die Komplementärfarbe zu der neuen Lösungsfarbe darstellt. Durch Verwendung von Äthyl- und Amylalkohol als Lösungsmittel lassen sich in manchen Fällen Farbstoffe, deren Absorptionsstreifen in wss. Lsg. zu nahe aneinander liegen, spektroskopisch unterscheiden.

Die spektroskopische Methode kann nicht nur zur Bestimmung der Farbstoffe selbst, sondern auch zum Nachweis auf der Faser dienen; die Farbstoffe werden zu diesem Zwecke mittels starker Essigsäure oder mittels Äthylalkohols von der Faser abgezogen. (Z. f. Farben- und Textilchemie 1. 289—95 und 329—33. 1/6. und 15/6. Prag.) Prager.

Ernst Kraft, *Pentosen im Harn.* Gelegentlich der Unters. eines glucose- und pentosenhaltigen Harns empfiehlt Vf., an Stelle der bisher üblichen Orcinsalzsäure das von Bial (Dtsch. med. Wchschr. **1902**. Nr. 15) angegebene *Pentosenreagens* zum Nachweis von Pentosen im Harn zu benutzen. Dieses Reagens, welches von der Firma Klönne & Müller, Berlin, Luisenstraße, in den Handel gebracht wird, besteht aus einer Lsg. von 1 g Orcin in 500 ccm Salzsäure (D. 1,151), die mit 25 bis 30 Tropfen 10%ig. $FeCl_3$-Lsg. versetzt und gegen Testlsgg. eingestellt wird. Aus-

geführt wird die Probe in der Weise, daſs man 1—2 ccm Harn in einem Reagensglase mit etwa der dreifachen Menge Reagenslsg. mischt und erhitzt, bis die ersten Blasen aufsteigen, d. h. also bis zum Beginn des Siedens. Bei Ggw. von Pentosen fällt entweder sofort ein grüner Farbstoff aus, oder aber die Fl. wird in einigen Sekunden schön grün gefärbt. Mit diesem Reagens läſst sich ein Pentosengehalt von 0,05 % noch deutlich nachweisen. (Pharm. Ztg. **47**. 522. 3/7. Kissingen.) DÜSTERBEHN.

A. Chaumeil, *Bestimmung des Glycerins durch Jodsäure in Gegenwart von Schwefelsäure.* Jodsäure reagiert in Ggw. von H_2SO_4 auf Glycerin glatt im Sinne der Gleichung:

$$5C_3H_8O_3 + 7J_2O_5 = 15CO_2 + 20H_2O + 7J_2.$$

1 g Jod entspricht also 0,2587 g Glycerin. Ist V das Volum der zur Bindung des freigemachten Jods verbrauchten $^1/_{10}$ n. Thiosulfatlsg., so erhält man die Menge des Glycerins durch V×0,0127×0,2587. — 1. Das Glycerin enthält keine fremden, auf JO_3 wirkende Substanzen. Man bringt 10 ccm der etwa 1%ig. Glycerinlsg. in einen MOHR'schen Zersetzungskolben, setzt nacheinander 25 ccm 20%ig. Jodsäurelsg., 50 ccm H_2SO_4 und ein Stückchen Marmor zu und destilliert das Jod in eine 20%ige KJ-Lsg. ab. Sobald der Kolbeninhalt nur noch schwach gelb gefärbt ist, läſst man ihn etwas abkühlen, setzt 25 ccm Wasser zu — wodurch die in der Fl. vorhandenen Glycerinschwefelsäureester gespalten werden — und treibt das von neuem freiwerdende Jod in die frisch beschickte Vorlage. Man wiederholt den Wasserzusatz event. noch zweimal, ohne die Vorlage zu wechseln, bis eine neuerliche Jodabscheidung in der farblosen Fl. nicht mehr eintritt, und titriert.

2. Das Glycerin enthält Chloride: Man bestimmt zunächst in 10 ccm der etwa 1%ig. Rohglycerinlsg. den Chloridgehalt durch $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$-Lsg. u. führt sodann mit weiteren 10 ccm die oben erwähnte Dest. aus. Die Berechnung ergiebt sich aus V — (v×1,2)×0,0127×0,2587, wobei v das Volum der zur Bestimmung der Chloride verbrauchten $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$-Lsg. ist. — Enthält das Glycerin neben Chloriden auch Phosphorsäure, so ist die Chloridbestimmung nach VOLHARD auszuführen, im übrigen aber wie ad. 2 zu verfahren. (Bull. Soc. Chim. Paris (3) **27**. 629—34. 20/6. Lyon. Lab. f. Hydrologie der med. Fakultät.) DÜSTERBEHN.

Albert Hesse und **Otto Zeitschel**, *Über die quantitative Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters in ätherischen Ölen.* Vff. haben die von E. ERDMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 24; C. **1902**. I. 421) beschriebene Methode und dessen Verss. unter Vergleich mit ihrem früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 296; C. **1901**. I. 630) mitgeteilten Verf. nachgeprüft und schlieſsen aus ihren Verss.:

1. Die Methode von E. ERDMANN ist zur Best. des Anthranilsäuremethylesters, wenn derselbe in Substanz, oder in saurer Lsg. vorliegt, und zum qualitativen Nachweis geeignet, genügt aber nicht zur quantitativen Best. des Esters in äther. Ölen, da die Isolierung des Esters nicht quantitativ ist. 2. In Verbindung mit der von den Vff. (l. c.) angegebenen Methode zur quantitativen Isolierung des Anthranilsäuremethylesters giebt die ERDMANN'sche Methode genaue Resultate.

Da die Methode von ERDMANN komplizierter ist und vor der Methode der Vff. keine Vorteile hat, empfehlen die Vff. für normale Verhältnisse an ihrer einfachen, quantitativen und das Öl zur Weiterverarbeitung intakt lassenden Methode festzuhalten. Für die wenigen Fälle, bei denen Methylanthranilsäuremethylester oder eine andere, sekundäre oder tertiäre Base neben Anthranilsäuremethylester quantitativ bestimmt werden soll, dürfte es praktisch sein, beide Methoden anzuwenden, in der Weise, daſs die Isolierung der Basen nach dem Verf. der Vff. vorgenommen und je die Hälfte des Nd. nach diesem Verf. und nach dem ERDMANN'schen Verfahren

titriert wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2357—59. 12/7. [12/4.] Leipzig. Lab. von HEINE & Co.) HESSE.

A. Vozárik, *Verfahren zur Bestimmung von Guanidin.* Die von EMICH (Monatshefte f. Chemie **12**. 23; C. **91**. I. 868) zum qualitativen Nachweis von Guanidin angegebene Rk., Fällbarkeit des Guanidins durch Pikrinsäure, läfst sich auch zu einer quantitativen Bestimmung benutzen. Man löst 8 g des Guanidinsalzes in W., macht ammoniakalisch, füllt zum Liter, filtriert nach 2—3 Stunden und fällt 25 ccm des Filtrats durch tropfenweisen Zusatz von 100 ccm einer Lsg., welche 8 g Ammonnitrat, 0,075 g Guanidinpikrat und 5 ccm NH_3, D. 0,91, im Liter enthält. Nach 6—12 Stunden wird der Nd. in den GOOCH-Tiegel gebracht, mit reiner Fällungsfl. ausgewaschen, die Fl. so weit als möglich abgesaugt, bei 110° C. getrocknet und gewogen. Der Nd. hat die Zus. $CH_5N_3 \cdot OH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Als Korrektur für die aufgenommene Menge Ammonpikrat sind 1 % vom Gewichte des Nd. und 2,4—2,6 % vom Gewichte der Asbestfüllung in Abzug zu bringen. (Z. f. angew. Ch. **15**. 670—72. 8/7. Hamm a. d. Sieg.) WOY.

L. M. Tolman, *Die Polarisation von Früchten, Fruchtsäften, Gelees und Honig.* Ein Teil des zu Fruchtsäften und Gelées verwendeten Zuckers wird durch die Fruchtsäuren invertiert, und zwar ist die Inversion in der Regel um so stärker, je länger gekocht worden ist. Vollständige Inversion findet selten, wenn überhaupt statt. Wird vor und nach der Inversion polarisiert, so zeigt sich eine Zunahme der Linksdrehung um 1—2°, die nach der CLERGET'schen Formel 1—1,5 % Rohrzucker entspricht. Vf. fand, dafs diese Änderung der Polarisation durch die Einw. von HCl auf den Invertzucker und nicht durch Rohrzucker verursacht wird. Der Zuwachs ist bei sonst gleichen Verhältnissen proportional der angewandten Menge HCl. Die Änderung der Linksdrehung ist von der Temperatur unabhängig. Um genau den Gehalt von Rohrzucker in Invertzucker nach der CLERGET'schen Formel berechnen zu können, mufs bei Gegenwart von HCl eine Korrektur angebracht werden, die von der angewandten Menge HCl abhängig ist. Die Resultate der Verss., die Vf. zur Ermittelung dieser Korrektur ausgeführt hat, sind graphisch dargestellt und mufs deshalb auf das Original verwiesen werden. — Alle Ablesungen vom Polariskop müssen bei ca. 20° gemacht werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 515—24. Juni [8/3.] Lab. of the Bureau of Chemistry.) ALEXANDER.

K. Schumann, *Bemerkungen zu P. Soltsien's Methode der Zuckerbestimmung.* Bei der von SOLTSIEN (Pharm. Ztg. **46**. 28; C. **1901**. 1. 343) vorgeschlagenen Methode giebt der Zusatz von Schwefelsäure zu Fehlern Anlafs und ist völlig überflüssig. Es genügt, die Ndd. nur mit Salpetersäure abzurauchen, ja sie überhaupt nur direkt zu glühen. (Chem.-Ztg. **26**. 605. 2/7.) WOY.

F. Bordas und **Sig. de Raczkowski**, *Über die Bestimmung des Lecithins in der Milch.* Die auf der Veraschung des äth.-alkoh. Milchextraktes mit Salpeter-Pottaschegemisch beruhende Methode der Lecithinbestimmung (vgl. BUROW, Ztschr. physiol. Ch. **30**. 495; C. **1900**. II. 1125) ist zeitraubend und ungenau, besonders hinsichtlich des Faktors 7,27, mit dem das Magnesiumpyrophosphat multipliziert werden soll. Dieser Faktor beträgt für Oleomargarinsäurelecithin 7,12, für Oleobuttersäurelecithin 5,48 und für Oleopalmitinsäurelecithin 7,00. Je nach der Annahme des einen oder anderen Faktors wird der Lecithingehalt ein gröfserer oder geringerer sein. Vf. hält es daher für rationeller, sich mit der Berechnung der Glycerinphosphorsäure zu begnügen. Die Bestimmung der letzteren wird in folgender Weise ausgeführt:

100 ccm Milch läfst man unter fortwährendem Rühren in ein Gemisch von

100 ccm 95 %ig. A. und 100 ccm W. und 10 Tropfen Essigsäure einlaufen, filtriert das Koagulum ab, verschliefst die Trichterröhre mit einem Stück Gummischlauch u. Quetschhahn und giebt dreimal je 50 ccm h. absol. A. auf den Filterinhalt, wobei man diesen jedesmal aufrührt und eine Zeitlang mit dem A. in Berührung läfst, bevor der Quetschhahn wieder geöffnet wird. Man vereinigt die drei alkoh. Auszüge, entfernt den A., nimmt den Rückstand mit einer kleinen Menge einer Mischung aus gleichen Teilen A. u. Ä. auf, filtriert, verdampft das Filtrat wiederum zur Trockne, verseift die trockene M. mit Kalilauge oder Barytw., zers. die gebildete Seife mit salpetersäurehaltigem W. und filtriert die abgeschiedenen Fettsäuren ab. Das Filtrat, welches die Phosphorglycerate enthält, dampft man zur Trockne, übergiefst den Rückstand auf dem Wasserbade mit 10 ccm konz. HNO_3 und führt die Bestimmung nach den Angaben von Marie (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 766; C. **1900**. I. 62) zu Ende. Durch Multiplikation des Pyrophosphatgewichts mit 1,5495 erhält man den Gehalt der Milch an Glycerinphosphorsäure. — Nach dieser Oxydationsmethode werden stets etwas höhere Resultate erhalten, als nach dem Veraschungsverfahren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1592—94. [30/6.*].) Düsterbehn.

L. Vandam, *Schnellmethode zur Bestimmung der löslichen Säuren in Butter.* Man benutzt eine alkoh. KOH, welche 80 g KOH in 92 %igem A. gel. enthält, und eine Schwefelsäurelsg., welche 32 ccm konz. Schwefelsäure im Liter enthält. Man stellt den Titer der Schwefelsäure gegen alkoh. Lauge fest, indem man absichtlich etwas übertitriert und den geringen Überschufs genau mit $^1/_{10}$ n. Lauge, Phenolphtaleïn als Indikator, zurücktitriert. In einem 100 ccm Kolben, dessen Hals ausgebuchtet ist, so dafs er bequem 50 ccm aufnehmen kann, verseift man 5 g Butter durch genau 25 ccm obiger Lauge, kühlt ab, füllt mit W. zur Marke, giebt die oben festgestellte Menge Schwefelsäure zu, schüttelt tüchtig und filtriert durch ein trocknes Filter. 50 ccm der Filtrate titriert man mit $^1/_{10}$ n. Lauge bis zur Rötung des Phenolphtaleïns. Nötig ist noch das Vol. der unl. Fettsäuren. Man bringt dieselben vom Filter in ein Porzellanschälchen, schmilzt sie zusammen, trocknet den erstarrten Fettkuchen auf Filterpapier ab und wirft ihn in 10 ccm A., dessen Volumvermehrung das Vol. der unl. Fettsäuren ergiebt.

Angenommen, die 25 ccm Lauge hätten 26 ccm Schwefelsäure und 0,6 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH zur genauen Neutralisation erfordert, die 50 ccm Filtrat 9,50 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH und das Vol. der unl. Fettsäuren sei 4,5 ccm gewesen. Das Vol. der Fl. war somit 121,5 ccm, deren Laugenverbrauch $\frac{9{,}50 \times 121{,}5}{50} = 23{,}08$ ccm, wovon noch 0,60 ccm in Abzug zu bringen sind. Die l. Fettsäuren von 5 g Butterfett würden somit 22,48 ccm $^1/_{10}$ Lauge verbraucht haben. Bei reinen Butterproben liegt diese Zahl über 20, sie betrug bei 25 Butterproben unzweifelhafter Reinheit 20,4—25.1. Die Reichert-Meissl'sche Zahl ist um 5,4—8,2 ccm höher. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dafs die unl. Fettsäuren ein gröfseres Lösungsvermögen für die niederen Fettsäuren haben, als W., namentlich diejenigen von Kokosfett. Während also eine Verfälschung von Butter mit Kokosfett, dessen Reichert-Meissl'sche Zahl 7,26 ist, diese Zahl nur wenig herabsetzt, macht sie sich bei der Bestimmung der löslichen Fettsäuren sehr stark bemerkbar, ja stärker als man nach den beiderseitigen Gehalten an wasserlöslichen Fettsäuren erwarten könnte. (Rev. intern. falsific. **15**. 61—65. Mai—Juni.) Woy.

Henri Taffe, *Über die Reihenfolge, in welcher die gebräuchlichsten Arbeiten der Harnanalyse vom Standpunkt des Diagnostikers aus ausgeführt werden sollten.* Vf. tritt für enges Zusammenarbeiten des Mediziners und Chemikers ein und schlägt die Aufstellung einer Tabelle vor, aus der im Augenblick zu ersehen sei, in welcher

Reihenfolge ein Harn in jedem bestimmten Fall untersucht werden müsse. Aus dieser Tabelle ergiebt sich z. B., daſs die Bestimmung des Gesamtchlors und der präformierten Phosphorsäure an Wichtigkeit derjenigen der reduzierenden Zucker u. der Gesamtharnsäure nicht nachsteht, und daſs die Bestimmung des Gesamt-N die des Harnstoff-N ersetzen oder, noch besser, vervollständigen sollte. Da die Gesamtacidität von vielerlei Umständen beeinfluſst wird, ist ihre Bestimmung nicht von besonderem Wert u. besser durch eine Bestimmung der Gesamtphosphorsäure u. des Gesamtkalks zu ersetzen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 699—701. 5/7.) DÜSTERB.

Ch. Sallerin, *Über die Bestimmung des Harnstoffs im Harn.* Vf. hat das BRAUNSTEIN'sche Verf. (Ztschr. physiol. Ch. **31**. 381; C. **1901**. I. 343), welches, wie dasjenige von SALASKIN und ZALESKI (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 73; C. **99**. II. 573) eine Modifikation der Methode von MÖRNER und SJÖQVIST vorstellt, aber einfacher wie dieses ist, einer Nachprüfung unterworfen. Er fand, daſs durch das fünfstündige Erhitzen mit Phosphorsäure bei 140—145° bis zu 0,34 g Harnstoff pro Liter Harn (23—29°/₀₀ Harnstoff enthaltend) unzers. bleiben können, und daſs zur vollständigen Zers. ein siebenstündiges Erhitzen bei 150—155° nötig ist. Ferner hat sich herausgestellt, daſs gröſsere Fehlerquellen bei diesem Verf. nicht vorhanden sind. Man kann aus den Versuchsergebnissen schlieſsen, daſs die Entfernung derjenigen N-Verbb., welche durch die Barytlsg. gefällt werden sollen, eine gute ist, u. daſs die Zers. von Körpern, wie z. B. Hippursäure, wenn sie während der Hydrolyse des Harnstoffs vor sich geht, das Resultat nicht merklich beeinfluſst. Vf. behält die BRAUNSTEIN'sche Methode (mit der Modifikation, daſs der Harnstoff 7 Stunden bei 150—155° erhitzt wird) als die beste bei und hat sich derselben bedient, um einfachere Methoden auf ihre Genauigkeit zu prüfen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 620—25. 20/6. Lille. Medizin. Fakultät. Lab. von LAMBLING.) DÜSTERBEHN.

Julius Rudisch u. **Leopold Boroschek**, *Eine neue Methode für die annähernde Bestimmung der Harnsäure im Harn.* Bei den hauptsächlich in Betracht kommenden Methoden zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn wird die Harnsäure durch Zusatz ammoniakalischer Silberlsg. u. einer Magnesiumsalzlösung als Magnesium-Silberurat gefällt. Gegen diese Fällungsmethode ist einzuwenden: 1. Die ammoniakalische Magnesiumsalzlsg. verursacht einen voluminösen Nd. von Tripelphosphat, dessen Entfernung — bei verschiedenen Methoden vor oder nach Zusatz der Silberlösung — zu Fehlern führt; 2. die ammoniakalische Silberlsg. fällt auch die im Harn enthaltenen Xantinbasen aus; 3. der Silberniederschlag ist in verd. NH_3 nicht vollkommen unl.; 4. der Nd. wird durch Reduktion der ammoniakalischen Silberlsg. geschwärzt. Drei dieser Fehlerquellen können beseitigt werden, wenn die Anwendung von NH_3 vermieden werden kann. Dies gelang den Vff. durch Benutzung einer Sulfit-Silber-Lsg. als Fällungsmittel. Die Löslichkeit von AgCl in einer wss. Natriumsulfitlsg. ist nicht allgemein bekannt. 100 ccm einer gesättigten, wss. Natriumsulfitlösung lösen bei 15° ca. 1 g AgCl. Es wurde eine $^1/_{20}$ n. Lsg. (7,175 g Ag im Liter) angewandt. Eine abgemessene Menge Harn wird mit gesättigter, wss. Sodalsg. neutralisiert und je 100 ccm Harn mit 15 ccm überschüssiger Sodalsg. u. 10 ccm $^1/_{20}$ n. Sulfit-Silber-Lsg. versetzt. Auch bei Abwesenheit von Magnesiumsalzen entsteht ein gelblich-weiſser, flockiger Nd., der sich nach 5 Minuten vollkommen absetzt u. leicht filtriert u. ausgewaschen werden kann. Beim Auswaschen u. an der Luft schwärzt sich der Nd. nicht. Das Verhältnis des Ag- zum N-Gehalte entspricht der Zus. $C_5H_3O_3N_4Ag$. Unter Anwendung der Silber-Ammoniak- u. der Sulfit-Silber-Methode wurden an verschiedenen Harnen eine Reihe von Parallel-Bestimmungen ausgeführt. In den Ndd. wurde der Gehalt an Ag oder an N, bezw. beider bestimmt und die Resultate auf Harnsäure berechnet. In 100 ccm Harn wurden nach der Silber-Ammoniak-Methode 0,001—0,006 g mehr Harnsäure gefunden, als nach dem Sulfit-Silber-Verfahren. Wie

durch Bestimmung der Xantine in den Ndd. nach SALKOWSKI festgestellt wurde, wird die Differenz zum Teil, wenn nicht ganz dadurch bedingt, dafs die Xantinbasen durch die Sulfit-Silber-Lsg. weniger vollständig gefällt werden als durch die Ammoniak-Silber-Lsg. Welche von den 10 im Harn aufgefundenen Xantinbasen durch die Sulfit-Silber-Lsg. gefällt werden, und welche nicht, wurde noch nicht festgestellt. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 562—69. Juni. [13/3.].)
ALEXANDER.

Dioscoride Vitali, *Beobachtungen über den chemisch-forensischen Nachweis von Blutflecken und über die Van Deen'sche Probe.* (Vergl. Boll. Chim. Farm. **39**. 693; C. **1900**. II. 1189.) Oftmals versagen, wie in einem dem Vf. vorliegenden gerichtlichen Gutachten, die üblichen Methoden zur Erkennung von Blutflecken, wie die mikrochemische Prüfung der Häminkrystalle, der mikroskopische Nachweis der Blutkörperchen und die spektroskopische Probe, besonders wenn die zu prüfende Substanz unl. ist oder vorher stark erhitzt gewesen. Die verschiedenen chemischen Proben haben eigentlich keine spezifische Geltung, und auch die Probe von VAN DEEN, mit der Vf. sich eingehender beschäftigt, und die auch bei ganz altem, verfaultem, völlig unl., bis 180° erhitztem etc. Blut eintritt, wird aufser vom Farbstoff des Blutes auch von anderen oxydierend wirkenden Stoffen herbeigeführt. Um daher Irrtümer zu vermeiden, empfiehlt Vf., die den verdächtigen Flecken enthaltende Substanz, das betreffende Gewebe, bezw. die irgendwie beschaffene Probe oder ihren wss. Auszug zunächst mit Guajakharztinktur allein auf 40—50° zu erhitzen. Wenn eine Blaufärbung jetzt erst auf Zusatz von Terpentinöl eintritt, so ist dieselbe ausschliefslich der Ggw. von Hämoglobin zuzuschreiben. Nach Vf.'s Ansicht wird man auf Grund der so ausgeführten, von anderen chemischen Proben bestätigten VAN DEEN'schen Rk. ein bestimmtes Urteil über die Natur von Flecken abgeben können, und wäre eine weitere Prüfung dieser so leicht und allgemein ausführbaren Probe auch von anderer Seite höchst erwünscht. (Boll. Chim. Farm. **41**. 365—72. Juni. Bologna. Chem.-toxikolog. Univ.-Lab.) ROTH.

Fr. Schreiber, *Beiträge zur Untersuchung der Grubenwetter.* Vf. hat den BROOKMANN-SCHONDORFF'schen App. vervollständigt, um neben Methan und CO_2 auch andere Bestandteile der Grubengase, wie Sauerstoff etc., gleichzeitig bestimmen zu können. Statt einer Bürette werden zwei von gleichem Voluminhalt verwendet. Der App. besteht aus zwei Teilen, deren rechter das CO_2-Absorptionsgefäfs und die Birne trägt, in welcher das Methan mittels einer durch Akkumulator ins Glühen gebrachten Platinspirale verbrannt wird. Der andere Teil trägt das Absorptionsgefäfs für Sauerstoff, CO etc. Nötigenfalls kann das Gas aus den zwei Büretten durch einen Dreiweghahn mit den Absorptionsgefäfsen beider Teile verbunden werden. Der App. dient auch zur schnellen Bestimmung von Methan in Gasen von hohem N-Gehalt, wie derselbe in Grubenbrandgasen vorkommt. Eine Gasprobe aus einem seit 2 Jahren abgedämmten Brandfelde hatte 13,60% CH_4, 7,56% CO_2, 0,40% O_2 und 76,94% N_2. Der App. ist durch Dr. PETERS & ROST, Berlin N., zu beziehen. (Z. f. angew. Ch. **15**. 674—77. 8/7. Fürstlich PLESS'sche Bergwerksdirektion Waldenburg i. Schl.) WOY.

Technische Chemie.

O. Silberrad, *Wirkung des Alkoholzolls auf die chemische Industrie.* Vf. weist auf die schweren Schädigungen hin, welche der organisch-chemischen Industrie in England durch den hohen Alkoholzoll erwachsen, zählt die Vergünstigungen auf, welche andere Länder, teils durch Erlaubnis zur Verwendung von steuerfreiem A., teils durch Zulassung besonderer Denaturierungsmittel, den betreffenden Industrie-

zweigen einräumen, und legt dar, dafs es, um die englische Industrie mit der ausländischen konkurrenzfähig zu machen, erforderlich sei, entweder für die Fabrikation der in Frage kommenden Artikel gleichfalls die Verwendung steuerfreien Alkohols zu gestatten, oder aber auf alle mit Hilfe von Alkohol im Ausland fabrizierten Prodd. einen entsprechenden Schutzzoll zu legen, und gleichzeitig eine Prämie auszusetzen für den Export derartiger, im Inland hergestellter Artikel. (J. Soc. Chem. Ind. 21. 827—31. 30/6. [2/6.*].) HENLE.

Georges Claude, *Verflüssigung der Luft durch Entspannung mit verwertbarer äufserer Arbeitsleistung.* Dem Vf. ist es nach jahrelangen Bemühungen gelungen, eine Luftverflüssigungsmaschine zu konstruieren, welche auf dem Prinzip der Entspannung mit äufserer Arbeitsleistung (im Gegensatz zu dem Verf. LINDE's) beruht. Eine ausführliche Beschreibung der Maschine will der Vf. anderweit geben. Hervorgehoben wird, dafs die Maschine mit einem Druck von 28—30 Atmosphären arbeitet, dafs die Tourenzahl 230 pro Minute beträgt, und dafs bei 25 Pferdekräften ungefähr 20 Liter flüssiger Luft in der Stunde geliefert werden. Obgleich noch verbesserungsfähig, giebt die Maschine doch schon jetzt ungefähr die doppelte Ausbeute als die besseren Apparate des bisherigen Systems. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1568—70. 30/6.) BÖTTGER.

D'Arsonval, *Bemerkungen zu der Veröffentlichung von M. G. Claude über die Verflüssigung der Luft.* Der Vf. verbürgt sich für die Richtigkeit der von CLAUDE (s. vorst. Ref.) gemachten Angaben und hebt hervor, dafs SOLVAY bei ähnlichen Verss. nur bis —95° gelangt sei, und dafs noch LINDE das nun verwirklichte Projekt für aussichtslos gehalten habe. Die neue Maschine wird sich auch zur Verflüssigung des Wasserstoffs eignen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1570. 30/6.) BÖTTGER.

L. Cailletet, *Bemerkung zur Veröffentlichung von Claude über die Verflüssigung der Luft.* Vf. hat sich bereits daran begeben, die Erfindung CLAUDE's der Industrie nutzbar zu machen. Er läfst zusammengeprefste Luft (von 12—15 Atmosphären) in eine Turbine von grofser Umdrehungsgeschwindigkeit einströmen, wo sie sich unter Entspannung verflüssigt. Durch die Anwendung einer Turbine werden die Schmiermittel entbehrlich, die bei niederen Temperaturen Unbequemlichkeiten verursachen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1571. 30/6.) BÖTTGER.

Wilh. Elbers, *Die Fixation des Indigos durch Dämpfen.* Die Verwendbarkeit des Indigos im Zeugdruck war so lange eine sehr beschränkte, als man für die Fixation des aufgedruckten Indigos auf die Passage durch flüssige Reduktionsbäder angewiesen war. Die erweiterte Anwendung des Indigos im Druck gründet sich auf das etwa 20 Jahre alte SCHLIEPER'sche Verfahren, nach welchem der Stoff mit Reduktionsmitteln (wie Traubenzucker) vorpräpariert und nach dem Indigoaufdruck kurze Zeit gedämpft wird. Vor etwa vier Jahren machte der Vf. die Beobachtung, dafs eine längere Einw. von Wasserdampf auf Indigo bei Abwesenheit von Reduktionsmitteln die Fixierung des Farbstoffes als Grau ermöglicht. Hierdurch war die Kombination des Indigos mit den üblichen Dampffarben ermöglicht; indessen spielt Grau im Zeugdruck nicht die Rolle wie Blau, und es blieb daher wünschenswert, den Indigo als Blau neben anderen Dampffarben fixieren zu können. Hierfür sind Verfahren vorgeschlagen worden, welche die Anwendung luftfreien Dampfes erfordern und deshalb den heutigen Anforderungen nicht entsprechen. Der Vf. hat beobachtet, dafs ein mit Traubenzucker präparierter und mit Wachs eingeriebener Stoff beim üblichen Indigodruck und $^{3}/_{4}$stündigen Dämpfen in lufthaltigen Kästen ein Blau ergab. Die Ausführung dieses Verf. im Grofsen ist aber mit Schwierigkeiten verknüpft. Der jetzt im Handel befindliche Halogenindigo liefert beim Dämpfen in lufthaltigen Kästen ein Graublau bis Blau und ist daher für den vor-

liegenden Zweck dem Indigo überlegen. (Z. f. Farben- und Textilchemie 1. 336—60. 1/7. Hagen i. W.) PRAGER.

Joseph Langer, *Über Blauholzschwarz auf Naphtolgrund.* Das gewöhnliche Dampfschwarz aus Blauholz mit chlorsaurem Kalium und essigsaurem Chrom liefert auf naphtolgrundiertem Stoff kein befriedigendes Schwarz, sondern blofs ein tiefes Grau. Gute Resultate erhält man aber, wenn man in der Vorschrift für Blauholzdampfschwarz einerseits die Menge des Chlorats entsprechend vergröfsert und andererseits an Stelle von essigs. Chrom Chromnitroacetat als Mordant verwendet. Die genaue Vorschrift ist im Original enthalten. (Z. f. Farben- und Textilchemie 1. 631—62. 1/7. Pabianice.) PRAGER.

Ch. Coffignier, *Über die Löslichkeit des Berlinerblaus unter gewissen Bedingungen.* Gemische von Salzsäure mit dem gleichen Volum eines Fettalkohols (Äthyl-, Propyl-Isobutyl- und Amylalkohol) vermögen ziemlich beträchtliche Mengen (bis zu 4% beim Amylalkohol) von Berlinerblau zu lösen. Während die Lsgg. in Äthylalkohol bald wieder Berlinerblau abzuscheiden beginnen, können die mit den anderen AA. hergestellten Lsgg. wochenlang ohne Zers. aufbewahrt werden. Aus diesen Lsgg. wird das Blau auf Zusatz einer geringen Menge W. sofort wieder gefällt. Bei einem Gehalt von 2% Berlinerblau und darüber trennt sich die amylalkoh. Lsg. in zwei Schichten, von denen die obere, dunkel gefärbte weit mehr Berlinerblau enthält, als die untere. — Die Löslichkeit des Berlinerblaus wird voraussichtlich in einem mit trockenem HCl-Gas gesättigten A. eine noch weit gröfsere sein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 696—99. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 8i. Nr. 133479 vom 26/4. 1901. [22/7. 1902].

Hugo Joh. Warschauer, Berlin, *Lösung zum Appretieren von Faserstoffen, besonders Seide.* Die mittels Bürste oder dergl. auf den zuzurichtenden Faserstoff oder die zu appretierende Ware aufzutragende Fl. besteht aus einer sehr dünnen, etwa 1—2%igen Lsg. von dickflüssigen KW-stoffen, insbesondere *Solaröl* oder *Paraffinöl* in A., Ä. oder Tetrachlorkohlenstoff.

Kl. 8k. Nr. 133478 vom 19/1. 1900. [22/7. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Ätzen mit Hydrosulfiten.* Gefärbte Textilfasern (Wolle, Baumwolle, Seide, sowie gemischte Gewebe) werden vermittelst konzentrierter Hydrosulfitlsgg. oder mittels fester Hydrosulfite mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln (Acetin, Glycerin etc.), von Alkalien, alkal. wirkenden Salzen, Aluminaten oder von organischen SS., sowie von gegen Hydrosulfit beständigen Farbstoffen geätzt.

Kl. 12h. Nr. 132588 vom 22/3. 1901. [22/7. 1902].

W. C. Heraeus, Hanau, *Verfahren zur Herstellung einer Platinelektrode.* Diese neue Platinelektrode, bei welcher die wirksame Elektrodenfläche mit dem stromzuführenden, durch eine chemisch unangreifbare isolierende Hülle geschützten Metalle durch eine Reihe, die Hülle durchsetzender Platinstifte verbunden ist, wird dadurch hergestellt, dafs man die Platinstifte der Reihe nach in eine als Hülle dienende Glasröhre senkrecht zur Längsrichtung der Röhre einschmilzt und an die nach aufsen herausragenden Enden der Platinstifte ein an der Glasröhre anliegendes dünnes Platin-

blech anschweifst, zu dem Zwecke, äufserste Platinersparnis mit genügender Versteifung und geringem Spannungsverlust zu vereinigen. Die nach innen in die Glasröhre hineinragenden Enden der Platinstifte werden mit der Stromleitung in geeigneter Weise, durch Verlöten oder Eingiefsen von Quecksilber oder dergl. in Verbindung gebracht.

Kl. 12k. Nr. 133259 vom 1/5. 1900 [22/7. 1902].

Stafsfurter Chemische Fabrik, vorm. Vorster & Grüneberg, Akt.-Ges., Stafsfurt, *Verfahren zur Gewinnung von Cyanid aus cyanhaltigen Massen der synthetischen Cyaniddarstellung* Um die bisher eintretenden Verluste von Cyanid bei der Auslaugung der Cyanidrohschmelze zu vermeiden, bringt man jetzt die Rohmasse sofort nach ihrer Herstellung unter für die Abhaltung der Luft nötigen Vorsichtsmafsregeln in luftdicht abgeschlossene Behälter, welche zu einer Batterie vereinigt sind, und läfst alsdann die auslaugende Fl. in diesen Behältern unter systematischer Auslaugung zirkulieren, ohne sie dabei mit der äufseren Luft in Berührung zu bringen. Die so gewonnene Lauge wird dann in bekannter Weise auf marktfähiges Cyanid weiter verarbeitet. Auf die beschriebene Weise erhält man eine um 20—30% höhere Ausbeute an Cyanid.

Kl. 12o. Nr. 133299 vom 20/8. 1901. [18/7. 1902].

Arthur Nissel, Miechowitz, O.-S., *Verfahren zur Herstellung einer Verbindung von Guajakol, Zimmtsäure und Tannin.* Zur Herst. einer Verb. von *Guajakol, Zimmtsäure* und *Tannin* behandelt man Guajakol, Tannin und Zimmtsäure in äquimolekularen Mengen in alkoh. Lsg. mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid und erhitzt schliefslich am Rückflufskühler. Das dabei abgeschiedene Prod. ist unl. in W., A., Ä., Bzl., Chlf., unterscheidet sich also von Zimmtsäureguajakolester und von Guajakoltanninester. Die Lsg. in Natronlauge ist gelbrot und wird durch SS. gefällt. Aus der Lsg. in Pyridin krystallisiert das Pyridinsalz in rhombischen Nadeln, die unter dem Mikroskop homogen und einheitlich erscheinen. Die Verb. von Zimmtsäure, Tannin und Guajakol soll in der Medizin Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 133145 vom 30/5. 99. [22/7. 1902].

(Zus.-Pat. zu Nr. 126959 vom 31/3. 98.; C. 1902. I. 77.)

Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H., Holzminden, *Verfahren zur Darstellung von β-Jonon.* Analog der Überführung von β-Jononcarbonsäure in Jonon läfst sich *Acetyljonon* (Patentschrift 126960) in *Jonon* und Essigsäure zerlegen:

$$C_9H_{15}CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O = CH_3\cdot CO\cdot OH + C_9H_{15}\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3.$$

Die Umwandlung von Acetyljonon in Jonon erfolgt durch Erhitzen des Acetyljonons mit verd. SS. oder Alkalien. Das Prod. besteht im wesentlichen aus β-Jonon.

Kl. 12o. Nr. 133563 vom 1/3. 1901. [22/7. 1902].

(Zus.-Pat. zu Nr. 73089; frühere Zus.-Pat.: 75120. 122466. 127424. 129027 und 132222; C. **1902**. II. 169.)

Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H., Holzminden, *Verfahren zur Darstellung von Jonon.* Pseudojonon wird durch Kochen mit verd. Ameisensäure oder anderen SS. in ein Jonon übergeführt, das aus einem Gemenge von α- u. β-Jonon besteht. Während man ferner durch konz. (70—100%ige) Schwefelsäure in der Kälte aus Pseudojonon im wesentlichen β-Jonon gewinnt, wird durch konz. Phosphorsäure ein im wesentlichen aus α-Jonon bestehendes Jonon erhalten. Diese von der Schwefelsäure abweichende Wirkungsweise bleibt nun aber nicht auf die Phosphorsäure allein beschränkt, sondern tritt auch bei anderen konz. SS., z. B. der konz. Ameisensäure ein. Zur Ausführung der Rk. wird die Mischung des Pseudojonons und der konz. Ameisensäure kurze Zeit gelinde erwärmt.

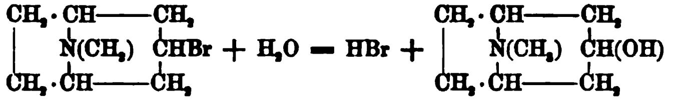
Kl. 12p. Nr. 133146 vom 22/3. 1901. [21/7. 1902].

D. Vorländer u. **B. Drescher**, Halle a/S., *Verfahren zur Darstellung von Diacetylindoxyl.* Führt man die Acetylierung der Indoxylsäure oder des Indoxyls in der Hitze aus, so entstehen nicht, wie bei der gemäſsigten Acetylierung, Monoacetindoxylsäure und Monoacetindoxyl, sondern als Endprodukt ein *Diacetindoxyl*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}N(CO—CH_3)\\C(O\cdot CO\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>CH$.

Das Endprod. der Rk., das Diacetindoxyl, kann aus Indoxylsäure oder Indoxyl, sowie aus Zwischenprodd. der Acetylierung, Monoacetindoxylsäure, Monoacetindoxyl, F. 126°, Monoacetindoxyl, F. 135°, und aus Mischungen dieser Verbb. dargestellt werden. Es ist identisch mit dem bei 82° schm. Diacetindoxyl und bildet lange, weiſse Nadeln (aus h. W.), unl. in k. verd. Kalilauge; die Lsg. in Eg. wird beim Erwärmen mit wenig konz. Salpetersäure nicht gefärbt.

Kl. 12p. Nr. 133564 vom 27/7. 1901. [22/7. 1902].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Pseudotropin.* Es gelingt, das *Tropidin* mit ansehnlicher Ausbeute in *Pseudotropin* gemäſs der Gleichung:



zu verwandeln, wenn man die Halogenwasserstoffadditionsprodd. des Tropidins mit hydrolytischen Reagenzien in geschlossenen Gefäſsen auf höhere Temperatur (ca. 180—220°) erhitzt.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Halogenwasserstoffadditionsprodd. des Tropidins werden in Form ihrer Halogenhydrate durch Erhitzen von Tropidin mit der betreffenden S. im geschlossenen Gefäſse erhalten.

Tropidinhydrojodidjodhydrat aus Tropidin und konz. Jodwasserstoff (D. 2,0) krystallisiert in krystallwasserfreien, farblosen, stark lichtbrechenden, vierseitigen Tafeln (aus W.), F. 197° unter Zers., in h. W. sll., in k. W. wl. Das freie *Tropidinhydrojodid* ist ein farbloses, schweres, stark lichtbrechendes Öl, beim Erhitzen zers., l. in W. Das bromwasserstoffsaure Hydrobromid aus Tropidin und Eg.-Bromwasserstoff liefert das freie *Tropidinhydrobromid* als ein Öl vom Kp_{17}. 109°.

Bei der Darst. des Pseudotropins kommen als hydrolytische Substanzen in Betracht: W., Lsgg. von Salzen oder SS. Als Nebenrk. findet bei einem erheblichen Teil des Ausgangsmaterials Abspaltung von Halogenwasserstoff unter Rückbildung von Tropidin statt. Von dieser flüchtigen, sauerstofffreien Base läſst sich das Pseudotropin infolge seiner Schwerflüchtigkeit mit Wasserdampf trennen. Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele für die Darst. von Pseudotropin aus *Tropidinhydrobromid* und aus Tropidinhydrojodid mit Hilfe von 10°/₀iger Schwefelsäure bei 200—210°, mit 5°/₀iger Salzsäure bei 185—190°, mit 20°/₀ Kaliumbisulfatlsg. bei 220° und mit 30°/₀iger Chlorammoniumlsg. bei 240—250°.

Kl. 12p. Nr. 133587 vom 2/2. 1900. [22/7. 1902].

(Zus.-Pat. zu Nr. 129031 vom 2/2. 1900; früheres Zus.-Pat. 132322; C. **1902**. II. 169.)

Kalle & Co., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen Alkalisalzen der Albumosen.* Man unterwirft die Albumosen, mit Ausnahme der Deuteroalbumosen, in stark alkal. wss. Lsg. der Dialyse. Hierbei werden die Verunreinigungen entfernt, und sobald das Diffusionswasser keine freie Natronlauge und keine Mineralsalze enthält, ist im Dialysator nur reines *Albumosealkalisalz* vorhanden, das die Eigenschaft hat, aus Schwermetallsalzen die Metalle, bezw. Metalloxyde in kolloidaler Form abzuscheiden.

Durch Eindampfen der wss. Lsgg. gewinnt man die *Albumosealkalisalze* in fester

Form mit einem Gehalt von ca. 5% Natrium; sie reagieren deutlich alkalisch. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Verwendung von *Pepton Witte*, von *Protalbumose* aus Fleisch, von *Gelatose* (aus Gelatine und W. bei 150°) und von *Amidalbumose* aus Eiereiweifs.

Kl. 12q. Nr. 133500 vom 25/8. 1900. [22/7. 1902].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure.* Bei dem bekannten Verf. der Darst. von salicylsaurem Alkali durch Überleiten von Kohlensäure über Phenolalkali wird nun an Stelle des letzteren das beim Verschmelzen von benzolsulfosaurem Alkali mit Ätzalkalien resultierende Gemenge von Phenolalkali und *Alkalisulfit*, direkt oder nach Abtrennung eines Teils des Alkalisulfits, verwendet. Durch die Anwesenheit des letzteren soll die Oxydation und Färbung des Phenolalkalis auf ein Minimum reduziert u. infolge dessen die Reinigung der Salicylsäure wesentlich erleichtert werden. Aufserdem wird die Reinigung des Phenols umgangen und das Ätzalkali erspart, welches sonst zur Darst. des Phenolalkalis aus Phenol verwendet wird.

Kl. 12r. Nr. 132679 vom 3/1. 1902. [24/7. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 107224 vom 26/9. 97.; vgl. C. **1900**. I. 744.)

Peter Schneider, Crefeld, *Maschine zur Gewinnung von Essiggeist aus Holzsägemehl.* Bei der Einrichtung gemäfs dem Hauptpatent werden an Stelle der neben den Rührflügeln angewendeten Schnecke schräg gestellte Rühr- u. Transportflügel angeordnet, wodurch ein gleichmäfsiges Vorwärtsbewegen des Sägemehls von hinten bis vorn und das regelmäfsige Herausdrücken des vorn angekommenen entgeisteten Sägemehls durch die Auslafsöffnung erzielt wird.

Kl. 30h. Nr. 132792 vom 25/10. 1901. [30/6. 1902].

Charles Fischer, Viersen (Rhld.), *Darstellung eines Anästhetikums.* Ein unschädliches, haltbares Mittel zum Unempfindlichmachen der Nerven wird dadurch erhalten, dafs das salzsaure Salz des *Diäthylglykokollamido-o-oxybenzoësäuremethylesters (Nirvanin)*, *m-Amido-p-oxybenzoësäuremethylester (Orthoform)* und salzsaures *Methylbenzoylecgonin (Cocaïn)* in Mischung mit W. auf etwa 100° C. erhitzt werden.

Kl. 32b. Nr. 133502 vom 16/3. 1901. [19/7. 1902].

Nikolaus Meurer, Köln a. Rh., *Verfahren zum Rotfärben von Glas mittels Kohlenstoffs.* Um das Verstäuben des Rufses bei dem Zusatz zum Glasgemenge zu verhindern, wird der Rufs vorzugsweise unter Zusatz eines Bindemittels (Zuckersaft u. dgl.) geprefst, die geprefste M. zu einem nicht stäubenden Pulver zerkleinert und dieses dem Glasgemenge zugesetzt. Auch kann zu gleichem Zweck der Rufs mit geschmolzenen oder mit in W. aufgelösten Alkalisalzen getränkt oder angefeuchtet und nach dem Trocknen dem Glasgemenge zugesetzt werden. Auch kann von vornherein ein spezifisch schwerer, daher nicht stäubender Rufs, wie er z. B. nach Pat. 105633 (vgl. C. **1900**. I. 382) gewonnen wird, verwendet werden. Mittels Rufs soll ein warmer, kräftiger, fast granatroter Farbton in der Schmelzm. erzielt werden.

Kl. 49f. Nr. 132985 vom 30/1. 1900. [19/7. 1902].

Hjalmar Lange, Vesterås (Schwed.), *Verfahren zum Löten von Aluminiumgegenständen mittels einer Aluminiumzinklegierung.* Die geschabten Aluminiumflächen werden zuerst in der Hitze mit je einer Zinkschicht versehen, worauf diese Zinkschichten mit der Aluminiumzinklegierung (1 Tl. Aluminium auf etwa $2^1/_2$ Tle. Zink) bedeckt und hierauf unter Erhitzen aneinander gelötet werden.

Schlufs der Redaktion: den 21. Juli 1902.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Die Bandnummern von ca. 130 der wichtigsten Journale, aus denen regelmässig für das Chemische Centralblatt referirt wird, sind für den Zeitraum von 1887—1901 synchronistisch in

= zwei Zeittafeln =

geordnet, von welchen die erste den Zeitraum 1887—1896, die zweite die Jahre 1897—1901 umfasst. Diese Tafeln sind zusammen zum Preise von 1 Mark käuflich, die Tafel über die Jahre 1897—1901 wird einzeln zum Preise von 50 Pfg. abgegeben. Man bittet, die Beträge an die Geschäftsstelle der Deutschen chemischen Gesellschaft — Berlin *W.*, Sigismundstr. 4 — unter genauer Angabe der Adresse einzusenden, worauf die Zusendung portofrei erfolgen wird.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Soeben erschien in Sonderausgabe aus den »Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft«:

August Wilhelm von Hofmann.

Ein Lebensbild,

im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft

verfasst von

Jacob Volhard und Emil Fischer.

284 Seiten in -8 mit 2 Bildnissen in Photogravüre und mit Abbildungen im Text.

Preis 9 Mark.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikalische Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
Physiologische Chemie. Agricultur - Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.
Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gähr.-Chemie.

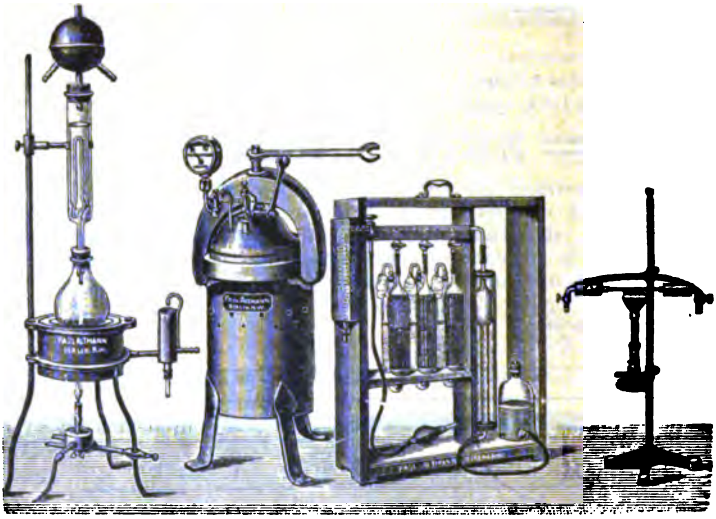
== Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt. ==

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ.

Patentanwalts-Bureau

A. Kuhnt & R. Deissler

BERLIN.N.W.6.

Gegr. 1878

Chemiker (Dr. phil.),

26 Jahre, an der Universität München promoviert, sucht Stellung in der Technik. Suchender besitzt auch kaufmännische Kenntnisse und Qualifikation zum Betriebsleiter. Gefl. Offerten sub **N. D. 1253** an **Rudolf Mosse, München.**

Regelmässiger Abnehmer für

Hammerschlag

(monatlich 1—2 Doppelwagen) gesucht. Angebote unter **J. K. 6687** an **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

Patent-Bureau Richard Lüders

Patentanwälte Dr. B. Alexander-Katz und A. Ohnimus.

GÖRLITZ. BERLIN NW. 7, MITTELSTR. 24.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Theil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 7. 1902. Bd. II.
S. 493 — 556.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Dr. A. Hesse
in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BÖTTGER in Leipzig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Dr. FAHRENHORST in Berlin. — Prof. Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Leipzig. — Dr. HENLE in Hattenheim. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Berlin. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. v. SODEN in Leipzig. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. H. F. Keller, Gase der Atmosphäre 493. — Berthelot, Beziehung zwischen Stromstärke und sichtbarer elektrolytischer Wirkung 493. — Gustav Le Bon, Dissociierende Wirkung der verschiedenen Gebiete des Spektrums auf Stoffe 493. — C. Christiansen, Unipolare elektrische Ströme in Elektrolyten 494. — Richard Lorenz, Zur Elektrolyse geschmolzener Salze 494. — Eugène Néculcéa, Einflufs der Selbstinduktion etc. 494. — J. Traube, Theorie der kritischen Erscheinungen etc. 494. — F. V. Dwelshauvers-Dery, Physikalische Reinheit der Flüssigkeiten 494. — O. Schmatolla, Hydratebildung in wässerigen Lösungen 495. — Paul Rohland, Ursachen der Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit etc. 495. — W. Herz, Dialysatorversuche etc. 495. — G. Bruni u. M. Padoa, Existenz von racemischen Körpern in Lösung 496.

Anorganische Chemie. U. Antony, Bildung der Dithionsäure 496. — Julius Meyer, Zur Kenntnis des Selens 496. — William Campbell, Struktur der Metalle etc. 496. — Franz Streintz, Leitvermögen und Atomwärme der Metalle 496. — A. Piccini und V. Fortini, Über die Thalliumsesquioxydalaune 497. — Robert Marc, Einflufs eines Cer-Gehaltes etc. 497; Zur Kenntnis des Terbiums 498. — Ernest A. Lewis, Schmelzpunkt von Chrom 499. — De Forcrand, Hydratation des Zinkoxyds 499; Eigenschaften und die Konstitution der Zinkperoxyde 499. — A. Leduc, Elektrolyse des Silbernitrats 500. — G. Bodländer u. O. Storbeck, Zur Kenntnis der Cuproverbb. 500. — W. Spring, Berichtigung 501. — H. Moissan und Holt, Darstellung und Eigenschaften eines Vanadiumsilicids 501. — W. Oechsner de Coninck, Einwirkung von Salzen etc. 502. — A. Gutbier, Über das flüssige Hydrosol des Goldes 502.

Organische Chemie. D. Vorländer, Über die sog. negative Natur der ungesättigten Radikale 502. — Jean Billitzer, Saure Natur des Acetylens 503; Fähigkeit des Kohlenstoffs, Ionen zu bilden 503. — Paul Sabatier u. J. B. Senderens, Direkte Hydrogenation der Acetylenkohlenwasserstoffe etc. 503. — C. Marie, Über die Oxyisopropylphosphinsäure 504. — H. Henriet, Über einen neuen organischen Dampf in der Atmosphäre 504. — Francesco Maffezzoli, Über das p-Isovalertoluidid etc. 504. — G. van der Sleen, Die Vinylglykolsäure etc. 505. — Max Guthzeit u. Carl Jahn, Einwirkung von Amin-

basen etc. 507. — A. W. K. de Jong, Die Einwirkung von Chlorwasserstoff etc. 508. — Otto Ruff, Über den Abbau der Rhamnon- und Isosaccharinsäure 510. — René Locquin, Neue Darstellungsmethode der α-substituierten β-Ketonsäureester 511. — R. Kremann, Verseifungsgeschwindigkeit von Monose- und Bioseacetaten 512. — Paul Dalle, Über das Trimethylencarbinol etc. 513. — J. J. Blanksma und P. C. E. Meerum Terwogt, Derivate des 1,3,4,6-Dichlordinitrobenzols 513. — J. J. Blanksma, Über die Bromierung und Nitrierung einiger Derivate des Methyl- und Äthylanilins 513. — Theodor Posner, Zur Kenntnis der Disulfone 515. — J. J. Blanksma, Über das Tetranitrophenol etc. 518. — S. Tijmstra, Über m-Chlor- und m-Bromtrinitrophenol 519. — H. Walbaum u. O. Hüthig, Über das Ceylonzimmtöl 520. — M. Gomberg, Über Triphenylmethyl 520. — G. Mazzara, Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Pyrrol 522. — P. Pfeiffer, Tetraquodipyridinchromsalze etc. 522. — A. Pinner und R. Schwarz, Über Pilocarpin etc. 524.

Physiologische Chemie. Mazé, Die Zymase von Eurotiopsis Gayoni 527. — R. O. Herzog, Studien über Chlorophyllassimilation 527. — Leo v. Zumbusch, Notiz über die Galle von Isabellbären 528. — B. Slowtzoff, Zur Chemie des menschlichen Spermas 528. — Raphael Dubois, Über die Selbstregulierung der energetischen Funktion des Organismus durch die Kohlensäure 528. — W. Gmelin, Unters. über die Magenverdauung neugeborener Hunde 528. — Friedrich Kraus jun., Über Zuckerbildung in der Leber bei Durchblutungsversuchen 528. — Alfred C. Croftan, Zur Kenntnis des intermediären Kreislaufes der Gallensäuren 529. — Oscar Simon, Zur Physiologie der Glykogenbildung 529. — E. Bashford und W. Cramer, Über die Synthese der Hippursäure im Tierkörper 529. — Maurice Doyon u. Albert Morel, Verschwinden der Ester im Blut in vitro 530. — A. Desgrez, Über den Einfluß des Cholins auf die Drüsenausscheidungen 530.

Gärungschemie und Bakteriologie. Delbrück, Die Mikroorganismen in ihrer Anwendung auf chemische Umsetzungen 530. — W. Omelianski, Ein einfacher Apparat zur Kultur von Anaëroben im Reagensglase 530. — A. Fernbach, Einfluß der Rhodanwasserstoffsäure etc. 531.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. E. Baroni, Gewöhnliches Kreolin und festes Kreolin 531. — Johannes Nisius, Über das spezifische Gewicht etc. des Milchplasmas 532. — Rich. Braun, Unters. über ein $12^1/_2$ Jahre altes, ausgefrorenes Bier 532. — Philip Schidrowitz, Chemie des Whisky 533. — Siro Grimaldi, Über eine Verfälschung von Kreidekäse 533.

Pharmazeutische Chemie. F. Kraft, Untersuchung des Extractum filicis 533. — J. Boes, Über den Citronensaft mit Schalenaroma 534. — P. Welmans, Über Siccole 534. — Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 535.

Agrikulturchemie. John Walther Leather, Die Probenahme von Böden 535. — Henry C. Myers, Die Zuckerrübe als Verbesserer unfruchtbarer und alkalireicher Gegenden II 535. — Adolfo Linari, Der Kastanienbaumhumus oder „pulesco“ 535. — Carlo Formenti, Chemisches Studium über die zur Knopffabrikation verwandten Corozanußsamen 536.

Analytische Chemie. Heinrich Göckel, Die präzise Definition von chemischen Meßinstrumenten etc. 537. — Heinrich Goeckel und Julius Wolf, Abänderung des Wiborghkolbens zur kolorimetrischen Schwefelbestimmung 537. — G. Schüle, Modifizierter Soxhlet'scher Apparat 537. — Bordas, Die bakteriologische Analyse der Trinkwässer 537. — C. Glücksmann, Über das Jodeosin als Indikator der titrimetrischen Sättigungsanalyse 538. — Auguste F. Leuba, Nachweis von Salpetersäure etc. 538. — Conrad Stich, Phosphornachweis bei Terpentinölmedikation 538. — Auguste F. Leuba, Über Einfluß des Ferrocyankaliums etc. 538. — Henry D. Dakin, Titrimetrische Bestimmung der Doppelphosphate von Ammonium mit Kadmium, Kobalt, Mangan und Zink 538. — William Ackroyd, Über den Marsh-Berzelius'schen Arsenniederschlag 539. — F. W. Richardson, Methoden zur Bestimmung von Arsen in Malzflüssigkeiten etc. 539. — H. Cormimboeuf, Die Bestimmung des Vanadins 539. — Emm. Pozzi-Escot, Über einige qualitative Reaktionen, welche den reduzierenden und oxydierenden Diastasen eigen sind 540. — Eduard Hirschsohn, Über eine neue Reaktion des Chinins und Chinidins 540. — Robert Robertson, Die Will'sche Nitrocelluloseprobe 540. — H. Behrens, Über die Bestimmung der Hauptverunreinigungen des Anthracens 540. — Heinrich Struve, Die Cholinprobe zur Beurteilung des Kognaks 541. — H. Behrens, Mikrochemischer Nachweis von Alkylaminen 541. — Carlo Formenti, Über den Nachweis von Saccharin in der Milch 541. — Walther Hempel, Über die Analyse der Gase durch Verbrennung 542. — E. Pflüger, Die quantitative Analyse des Glykogens 542. — Erwin Rupp und Albert Schiedt, Über die Jodometrie des Rhodanwasserstoffs 542; Über die Jodometrie von Ferro- und Ferricyaniden 543. — L. W. Winkler, Bestimmung des Albuminoid- und Proteïdammoniaks 544. — Sigmund Hals und Harald Gregg, Über die refraktometrische Methode der Fettbestimmung in Milch nach Prof. Dr. Wollny 545. — Arthur Kirsten, Einiges über die Milchkontrolle etc. 546. — Magnier de la Source, Zur Bestimmung der freien Weinsäure im Wein 546. — Mathieu und Billon, Bestimmung der freien schwefligen Säure in

gegorenen Getränken 546. — W. Autenrieth und Hans Barth, Über Vorkommen und Bestimmung der Oxalsäure im Harn 547. — H. Quantin, Über eine Indigofälschung 547. — Ogier und Herrscher, Über den Gebrauch von Serum als Fällungsmittel etc. 547. — J. Gordon Parker, Die Anwendung der Kjeldahl'schen Methode zur Bestimmung von Stickstoff in der Gerberei etc. 548. — C. M. Whittaker, Unters. schwarzgefärbter Baumwolle 548.

Technische Chemie. Edward G. Acheson, Zur Geschichte der Entdeckung des künstlichen Graphits 549. — Robert Job, Stahlschienen: Beziehungen zwischen Struktur und Härte 549. — Gustav Kroupa, Ein neuer Prozeß der Kupfergewinnung auf nassem Wege 549. — Hans Goldschmiedt, Über die Energiedichte des Thermits etc. 549. — J. Laborde, Heilung des Brechens der Weine etc. 549. — Paul Pollatschek, Über winterhartes Cottonöl 550. — Augustus H. Gill und S. B. Miller, Die spezifische Wärme von glycerinhaltigen Laugen und rohem Glycerin 550. — P. Wicktoroff, Erzeugung eines violettroten Chinonimidfarbstoffes auf der Faser 550. — Walter Löb und Emil Göcke, Über die elektrolytische Darstellung der Zwischenprodukte der Farbstofffabrikation 551. — Friedrich Russig, Durch komprimierten Sauerstoff veranlaßte Explosionen 551. — A. Lange, Über die Explosion einer mit Stickoxydul gefüllten Bombe 551.

Bibliographie 551. — **Patente** 553.

Namenregister.

Acheson, E. G. 549.
Ackroyd, W. 539.
Antony, U. 496.
Autenrieth, W. 547.
Baroni, E. 531.
Barth, H. 547.
Bashford, E. 529.
Behrens, H. 540. 541.
Berthelot 493.
Billitzer, J. 503.
Billon 546.
Blanksma, J. J. 513. 518.
Bodländer, G. 500.
Boes, J. 534.
Bordas 537.
Braun, R. 532.
Bruni, G. 496.
Campbell, W. 496.
Christiansen, C. 494.
Coninck, W. O. de 502.
Cormimboeuf, H. 539.
Cramer, W. 529.
Croftan, A. C. 529.
Dakin, H. D. 538.
Dalle, P. 513.
Delbrück 530.
Desgrez, A. 530.
Doyon, M. 530.
Dubois, R. 528.
Dwelshauvers-Dery, F. V. 494.
Fernbach, A. 531.
Fischer, W. 495.
Forcrand, de 499.
Formenti, C. 536. 541.
Fortini, V. 497.
Franz, A. 511.
Gill, A. H. 550.
Glücksmann, C. 538.
Gmelin, W. 528.
Göcke, E. 551.
Goeckel, H. 537.
Goldschmidt, H. 549.
Gomberg, M. 520.
Gregg, H. 545.
Grimaldi, S. 533.
Gutbier, A. 502.
Guthzeit, M. 507.
Hals, S. 545.
Hempel, W. 542.
Henriet, H. 504.
Herrscher 547.
Herz, W. 495.
Herzog, R. O. 527.
Hirschsohn, E. 540.
Holt 501.
Hüthig, O. 520.
Jahn, C. 507.
Job, R. 549.
Jong, A. W. K. de 508.
Keller, H. F. 493.
Kirsten, A. 546.
Kohn, H. 510.
Kraft, F. 533.
Kraus jun., F. 528.
Kremann, R. 512.
Kroupa, G. 549.
Laborde, J. 549.
Lange, A. 551.
Leather, J. W. 535.
Le Bon, G. 493.
Leduc, A. 500.
Leuba, A. F. 538.
Lewis, E. A. 499.
Linari, A. 535.
Locquin, R. 511.
Löb, W. 551.
Lorenz, R. 494.
Maffezzoli, F. 504.
Marc, R. 497. 498.
Marie, C. 504.
Mathieu 546.
Mazé 527.
Mazzara, G. 522.
Meusser, A. 511.
Meyer, J. 496.
Miller, S. B. 550.
Moissan, H. 501.
Morel, A. 530.
Myers, H. C. 535.
Néculcéa, E. 494.
Nisius, J. 532.
Ogier 547.
Omelianski, W. 530.
Padoa, M. 496.
Parker, J. G. 548.
Pfeiffer, P. 522.
Pflüger, E. 542.
Piccini, A. 497.
Pinner, A. 524.
Pollatschek, P. 550.
Posner, T. 515.
Pozzi-Escot, E. 540.
Quantin, H. 547.
Richardson, F. W. 539.
Robertson, R. 540.
Rohland, P. 495.
Ruff, O. 510.
Rupp, E. 542. 543.
Russig, F. 551.
Sabatier, P. 503.
Schidrowitz, P. 533.
Schiedt, A. 542. 543.
Schüle, G. 537.
Schmatolla, O. 495.
Schwarz, R. 524.
Senderens, J. B. 503.
Simon, O. 529.
Sleen, G. van der 505.
Slowtzoff, B. 528.
Source, Magnier de la 546.
Spring, W. 501.
Stich, C. 538.
Storbeck, O. 500.
Streintz, F. 496.
Struve, H. 541.
Terwogt, P. C. E. M. 513.
Tijmstra, S. 519.
Traube, J. 494.
Vorländer, D. 502.
Walbaum, H. 520.
Welmans, P. 534.
Whittaker, C. M. 548.
Wicktoroff, P. 550.
Winkler, L. W. 544.
Wolf, J. 537.
Zumbusch, L. v. 528.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 4. August 1902.

6b. L. 16487. **Maische**, Verfahren zur Herstellung von — aus in Korninhalt und Hülsen zerlegtem Malz zur Herstellung insbesondere von hellem Bier. Valentin Lapp, Leipzig. 28/9. 1901.

12a. M. 21457. **Destillation**, Apparat zur fraktionierten —. Dr. Hubert Müller, Brühl b. Köln a. Rh. 26/2. 1902.

12a. U. 1778. **Kochen**, Vorrichtung zum —, Verdampfen und Destillieren. Heinrich Untiedt, Schweinfurt a. M. 19/3. 1901.

12d. Sch. 18767. **Zentrifuge** zum Scheiden von festen Körpern und Flüssigkeiten. Hermann Schmidt, Cüstrin 2. 14/5. 1902.

12i. F. 15116. **Zinkhydrosulfit**, Verfahren zur direkten Darstellung von festem in Wasser schwer löslichem —; Zus. z. Pat. 130408. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 5/6. 1901.

12m. T. 7800. **Thonerde**, Verfahren zur Darstellung schwefelsaurer —. A. Tedesco, Mügeln bei Dresden. 10/10. 1901.

12q. F. 15972. **Salicylsäure**, Verfahren zur Darstellung der Alkyloxymethylester der —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 25/2. 1902.

22f. M. 20298. **Kohlenstoff**, Verfahren zur Herstellung von — aus Acetylen. Fausto Morani, Rom. 11/9. 1901.

40b. St. 5502. **Eisen**, Verfahren zur fabrikmässigen Gewinnung von flüssigem, schmiedbarem — beliebigen Kohlenstoffgehalts und von flüssigen Eisenlegierungen auf elektrischem Wege. Ernesto Stassano, Rom. 24/5. 1898.

7. August 1902.

12o. St. 7278. **Mentholformaldehydverbindung**, Verfahren zur Darstellung einer —. Dr. Alfred Stephan, Berlin N. 24. 19/3. 1901.

22a. B. 30346. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung brauner, beizenziehender — aus m-Phenylendiamin. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 6/11. 1901.

22d. L. 15085. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung dunkelblauer bis schwarzer —; Zus. z. Anm. L. 15010. Dr. Richard Lauch, Uerdingen a. Rh. 2/1. 1901.

26a. L. 15725. **Gas**, Verfahren zur Herstellung des — aus Müll u. dgl. mit geringerem Kohlenoxydgehalt als Wassergas. Victor Loos und G. Ottermann & Co., Wien. 6/7 1901.

40a. S. 14244. **Thorium**, Verfahren zur Herstellung von metallisch reinem — oder Yttrium oder Legierungen dieser Metalle. Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin. 19/11 1900.

53i. B. 28966. **Protoplasma**, Verfahren zur Ausscheidung des — aus der Hefe. Dr. Hans Buchner, München u. Dr. M. Gruber, Wien. 2/4. 1901.

53i. B. 30951. **Protoplasma**, Verfahren zur Ausscheidung des — aus der Hefe; Zus. z. Anm. B. 28966. Dr. H. Buchner, München und Dr. Max Gruber, Wien. 8/2. 1902.

Anzeigen.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikalische Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.
Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gähr.-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band II. Nr. 7. 13. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. F. Keller, *Gase der Atmosphäre* (Forts. zu S. 240). Der Vf. spricht über die Grenzen, innerhalb deren die Luft konstant zusammengesetzt ist, und über die Ursachen dieser Konstanz, ferner über Herkunft und Bedeutung der accessorischen Bestandteile (CO_2, Wasserdampf, Ozon, Spuren von HNO_3, HNO_2 u. NH_3) u. schildert endlich die Entdeckung der seltenen Elemente, deren Menge in der Luft er folgendermaßen angiebt: Ar 0,937%, Ne 1—2 Tle. auf 100000, He 1—2 Tle. auf 1000000, Kr 1 Tl. auf 1000000, X 1 Tl. auf 20000000 Tle. (Journ. Franklin Inst. **154**. 47 bis 57. Juli. [8/2.*].) Böttger.

Berthelot, *Beziehung zwischen Stromstärke und sichtbarer elektrolytischer Wirkung.* Vf. berichtet über Beobachtungen, die er an einer galvanischen Kette gemacht hat, die innerhalb eines porösen Thoncylinders 50 ccm NaOH-Lsg. (Verdünnung 5 l) mit 10 ccm Pyrogallollsg. (5 l), aufserhalb desselben 250 ccm NaCl-Lsg. (5 l) mit 50 ccm H_2O_2-Lsg. (5 l) enthielt; die elektromotorische Kraft der Kette war 0,83 Volt. Als Mafs der elektrolytischen Wirkung dieser Kette diente die Entw. von H. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 5—8. [7/7.].) Böttger.

Gustav Le Bon, *Dissociierende Wirkung der verschiedenen Gebiete des Spektrums auf Stoffe.* Diese Eigenschaft wurde nach der Entladungsdauer eines mit einer Platte versehenen Elektrometers bemessen, wenn dieser in einem Abstand von 20 ccm eine andere (aus verschiedenem Material) gegenüber stand, die von „schwarzen Strahlen" getroffen wurde. Als Lichtquelle diente für Strahlen bis 0,295 μ Sonnenlicht, für Strahlen bis 0,185 μ eine Funkenstrecke zwischen Aluminiumelektroden, die sich in einer mit einer Quarzplatte verschlossenen u. mit einer zur Erde abgeleiteten Metallgaze bedeckten Kammer befanden. Zur Trennung der einzelnen Spektralgebiete dienten verschiedene Lichtfilter. Das Ergebnis der Unters. ist das folgende: Die Empfindlichkeit der verschiedenen Körper variiert im Verhältnis 1 : 500. Sehr kräftig entladend wirken amalgamiertes Zinn, amalgamiertes Kupfer u. amalgamiertes Zink; kräftig wirken auch Al, Mg, Zn, amalgamiertes Blei, Quecksilber mit $^1/_{2000}$ Zinn. Co, reines Hg, Sn, Papier, Holz u. a. wirken erheblich schwächer. Die Energie der Strahlung verteilt sich bei den wirksamsten Körpern in der folgenden Weise: Die Energie der Strahlen bis 0,400 μ beträgt 6% der Gesamtenergie, die der Strahlen 0,400 bis 0,360 μ 9% u. von Strahlen 0,360—0,295 μ 85%. — Gewisse Stoffe können für Strahlen, gegen die sie sonst nicht empfindlich sind, sensibilisiert werden, z. B. Hg durch Sn.

Körper, die nur für Strahlen, deren Wellenlänge unterhalb 0,295 μ liegt, sehr empfindlich werden, sind: Cd, Sn, Ag, Pb u. a. — Au, Pt, Cu, Fe, Ni, organische und verschiedene andere chemische Verbb. endlich werden nur für Strahlen empfindlich, deren Wellenlänge unterhalb 0,252 μ liegt. Rufs und schwarzes Papier sind nächst den Metallen die empfindlichsten Körper. Am wenigsten empfindlich sind organisierte Verbb., besonders Blätter und Pflanzen. Zum Schlufs betont der Vf.

wiederum die Analogie der durch die Wirkung des Lichts und der von radioaktiven Stoffen ausgesandten Emanation. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 32—35. [9/6.*].) Böttger.

C. Christiansen, *Unipolare elektrische Ströme in Elektrolyten.* Wenn man an Quecksilberelektroden in salpetersaurer Merkuronitratlsg. wechselnde Spannungen anlegt, so erhält man innerhalb eines gewissen Spannungsintervalles einen konstanten von der Spannung unabhängigen Strom. So ergab sich der Strom 0,11 Milliampère in einer 0,1%ig. Lsg. von Merkuronitrat in normaler Salpetersäure bei Spannungen von 0,1—0,57 Volt. Diese Abweichung vom Ohm'schen Gesetz erklärt der Vf. dadurch, daſs sich an der Kathode bei sehr geringen Spannungen zunächst nur Quecksilber abscheidet. Bei Steigerung der Spannung findet daneben auch eine Wasserstoffabscheidung statt. Durch diese wird aber die Quecksilberoberfläche mehr oder minder polarisiert. Je gröſser die Spannung ist, um so gröſser ist die Wasserstoffpolarisation, und die Differenz zwischen beiden, die allein den Strom hervorruft, ist innerhalb gewisser Grenzen konstant. Den konstanten Strom bezeichnet der Vf. als unipolaren Strom. Wenn man die Kathode erschüttert, so wirkt das Merkuronitrat stärker depolarisierend als in der Ruhe, und der Strom steigt. Die Stärke des unipolaren Stromes ist unabhängig von der elektromotorischen Kraft, von dem Widerstand, von der Gröſse der Oberfläche der Anode, von der Konzentration der Salpetersäure, proportional dagegen der Oberfläche der Kathode und der Konzentration des Merkuronitrats. (Ann. d. Physik [4] **8**. 787—97. 10/7. Kopenhagen.) Bodländer.

Richard Lorenz, *Zur Elektrolyse geschmolzener Salze.* Bei der Besprechung verschiedener Arbeiten des Vf.'s u. seiner Schüler über die Elektrolyse geschmolzener Salze (Jahrbuch für Elektrochemie) haben sich einige Miſsverständnisse eingeschlichen, die vom Vf. berichtigt werden. (Z. anorg. Ch. **31**. 385—90. 17/7. [17/3.] Elektrochem. Lab. d. eidgen. Polytechnikums. Zürich. Alexander.

Eugène Néculcéa, *Einfluſs der Selbstinduktion auf den ultravioletten Teil von Funkenspektren.* Untersucht wurde der Spektralbereich von $\lambda = 3500$ bis $\lambda = 2000$. Zwischen $\lambda = 2700$ und $\lambda = 2000$ verwendete Vf. Prismen und Linsen aus Quarz, und zwar nicht achromatische, wobei durch gewisse Kunstgriffe die an sich geringe Dispersion des Quarzes bedeutend vergröſsert wurde, ohne daſs die Schärfe der Linien Schaden litt. Der elektrische Funke (nicht über 3 mm lang) wurde mit einem Ruhmkorff-Induktor oder einem Transformator nach Rochefort, unter Einschaltung eines Plattenkondensators u. zweier (variabler) Selbstinduktionsspulen erzeugt. Die Verss. erstreckten sich auf eine Anzahl reiner Metalle u. Metalloide: Cd, Zn, Pb, Sn, Bi, As, Sb, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Mo, Tl, Li, Ti, Ag, Cu, Te, Pt, Ir, Pd, Au, C, Si, Os, Hg. — Vf. macht zunächst genaue Angaben über das Verhalten der Spektrallinien des Pb, dessen bläulichweiſser Funke infolge Selbstinduktionswirkung violett wird. Während bei anderen Metallen unklare, verschwommene Linien meist schon durch schwache Selbstinduktion ausgelöscht werden, erfahren beim Pb die meisten Linien erst durch starke Selbstinduktion Abschwächung, bezw. Auslöschung. — Des weiteren wird der Einfluſs der Selbstinduktion auf die einzelnen Spektrallinien des Zn u. Sn beschrieben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1494—96. [23/6.*] 1572—75. [30/6.*] u. **135**. 25—27. [7/7.*].) Böttger.

J. Traube, *Theorie der kritischen Erscheinungen und Beitrag zum Studium der Lösungen.* (Bull. Acad. roy. Belgique **1902**. 319—46. — C. **1902**. II. 90.) Böttger.

F. V. Dwelshauvers-Dery, *Physikalische Reinheit der Flüssigkeiten.* Der Vf. bezieht sich auf die von Traube vertretene Hypothese (s. vorst. Ref.), daſs die Fll. Gemische von liquidogenen u. gasogenen Teilchen sind, die sich durch verschiedenen

Wert der Gröfse *b* in der van der Waals'schen Zustandsgleichung unterscheiden. Da mit zunehmender Temperatur die Menge gasogener Teilchen wächst, so könnte nur beim absoluten Nullpunkt eine physikalisch reine Fl. existieren, wie vollkommene Gase erst oberhalb des absoluten Vergasungspunktes. Luftfreies, unter Umständen erst bei 135° sd. W., wie es Donny durch langsame Verdampfung im Vakuum hergestellt hat, ist wahrscheinlich auch von gasogenen Teilchen annähernd frei, so dafs hier der Fall einer physikalisch reinen Fl. nahe verwirklicht wäre. (Bull. Acad. roy. Belgique **1902**. 347—49. [6/5.*] Lüttich. Physik. Inst. d. Univ.) Böttger.

O. Schmatolla, *Über die Hydratebildung in wässerigen Lösungen.* Vf. hat die Volumänderungen u. Bewegungen der D.D. bei A.-W.-Mischungen studiert, indem er 1 l 100%ig. A. fortlaufend mit kleinen Mengen W. (3—10 ccm) versetzte und nach jedem Zusatz die D. ermittelte. Er beobachtete bis zu 25% A. herab eine Kontraktion u. von da ab bei weiterer Verdünnung eine allmählich fortschreitende Extension des Vol. Die die gewonnenen Resultate wiedergebende Kurve zeigte hauptsächlich zwischen 100 und 70%ig. A. mehrfach (bei 97,5, 94, 88 u. 71,8% A.) z. Tl. scharfe Knicke, die auf die B. von Hydraten mit $^1/_{18}$, $^1/_3$, $^1/_2$ u. 1 Mol. W. hindeuten, während der Übergang der Kontraktion zur Extension ohne irgend welche Brechung der Kurve vor sich ging. Vf. schliefst hieraus, dafs beim Verdünnen einer Lsg. immer zwei Prozesse gleichzeitig vor sich gehen, u. zwar — 1. die Angliederung des neu hinzugefügten Lösungsmittels und — 2. die stufenweise Verschmelzung der beiden tiefsten v. Verbb. des gel. Stoffes mit dem Lösungskörper zu volleren Verbb. (Apoth.-Ztg. **17**. 490—91. 16/7.) Düsterbehn.

Paul Rohland, *Über die Ursachen der Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit einiger anorganischer Reaktionen durch positive und negative Katalysatoren.* Zunächst werden die an verschiedenen Stellen veröffentlichten Resultate der Unterss. des Vf.'s über die Hydratation des Calciumoxyds, Calciumsulfats u. Portlandcements (vgl. Z. anorg. Ch. **21**. 28; C. **99**. II. 174; Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2831; C. **1900**. II. 1138) im Zusammenhange wiedergegeben. — Bei Besprechung der Ursachen für die verschiedenartige Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit durch Katalysatoren kommt Vf. zu dem Schlusse, dafs dieselbe auf den verschieden grofsen Lösungsdruck der sich hydratisierenden Stoffe in den betreffenden Salzlsgg. zurückzuführen sind, oder auch auf komplexe Ionenbildung. Durch Stoffe, welche die Löslichkeit des sich hydratisierenden Stoffes erhöhen, wird die Hydratationsgeschwindigkeit beschleunigt, dagegen verzögert durch Stoffe, welche seine Löslichkeit vermindern. Dabei ist zu beachten, dafs die Löslichkeit nicht nur von der Natur, sondern auch von der Konzentration der Katalysatoren beeinflufst wird. (Z. anorg. Ch. **31**. 437—44. 17/7. [27/5.].) Alexander.

W. Herz, *Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden und -sulfiden.* Zum Teil mit **W. Fischer**. Hantzsch (Z. anorg. Ch. **30**. 289; C. **1902**. I. 1192) hat auf

Aluminiumhydroxyd.	Säure	Alkalische Lsg. diffundiert
Bleihydroxyd . . .	„	„ „ „
Stannohydroxyd . .	„	„ „ „
Berylliumhydroxyd .	Sehr schwache S.	Alkal. Lsg. diffundiert nur in sehr geringem Grade
Zinkhydroxyd . . .	„	dito
Chromhydroxyd . .	Keine Säure	Alkal. Lsg. diffundiert nicht.

Grund von Leitfähigkeitsmessungen u. von Bestimmungen der Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats gefolgert, dafs in den Alkalilsgg. von Blei-, Stanno- und Germanohydroxyd die Hydroxyde die entschiedene Rolle von SS. spielen, während

Beryllium- und Zinkhydroxyd der Charakter einer S. nur in sehr geringem Maße zugeschrieben werden darf. Vff. fanden, daß das Verhalten solcher Lsgg. im Dialysator dieser Auffassung entspricht (siehe obige Tabelle). Germanohydroxyd konnte nicht untersucht werden. Bei analogen Verss. mit Metallsulfiden wurde gefunden, daß beim Dialysieren der braunen Lsg., die entsteht, wenn Nickelsalze mit überschüssigem Schwefelammonium versetzt werden, das NiS z. T. diffundiert, zum großen Teil aber auf der Membran sich abscheidet. Daraus geht hervor, daß die Auflösung des NiS in Schwefelammonium nicht schlechthin als kolloidale Lsg. angesehen werden kann. (Z. anorg. Ch. **31**. 454—57. 17/7. [7/6.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) ALEX.

G. Bruni u. **M. Padoa**, *Über die Existenz von racemischen Körpern in Lösung.* (Vorläufige Mitteilung.) (Gaz. chim. ital. **32**. I. 503—9. — C. **1902**. I. 965.) ROTH.

Anorganische Chemie.

U. Antony, *Über die Bildung der Dithionsäure.* Gegenüber J. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3606; C. **1901**. II. 1328) verweist Vf. auf seine von diesem übersehenen Arbeiten betreffend die Einw. von Schwefligsäureanhydrid auf Ruthensulfat, bezw. Metallsulfate überhaupt [vgl. ANTONY und LUCCHESI (Gaz. chim. ital. **28**. II. 139; C. **98**. II. 962), sowie Vf. und MANASSE (Gaz. chim. ital. **29**. I. 483; C. **99**. II. 516)]. Die von MEYER gezogenen Schlüsse sind identisch mit den Folgerungen des Vf.'s, die allerdings noch weitgehender waren. Denn nach Vf. (l. c.) reagiert z. B. das Ferrosulfit weiter mit der entstandenen H_2SO_4 zu Ferrodithionat, und analog dürfte auch bei der B. der Dithionsäure durch Einw. von SO_2 auf in W. suspendierten Braunstein infolge des auch nach den Gleichungen von J. MEYER (l. c.) freiwerdenden Sauerstoffs sich H_2SO_4 bilden, die dann mit Manganosulfit Dithionat liefert. Der Verlauf und die Ausbeute der Rk. an Dithionat wird natürlich bei den einzelnen Metallen von der Stabilität der bezüglichen Dithionate abhängen; beim Mn wird dieselbe eingeschränkt sein durch eine Umsetzung des Manganosulfits gemäß der Gleichung:

$$MnSO_3 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + SO_2.$$

(Gaz. chim. ital. **32**. I. 514—17. 18/7. [22/4.] Pisa. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH.

Julius Meyer, *Zur Kenntnis des Selens II. Das Atomgewicht des Selens.* (Z. anorg. Ch. **31**. 391—400. — C. **1902**. I. 1265.) ALEXANDER.

William Campbell, *Struktur der Metalle und binären Legierungen.* Der Vf. bespricht zunächst die zur Unters. der Struktur geeigneten Methoden. Hierbei wird ausführlich behandelt die Herst. gleichförmiger Metalle und Legierungen, das Schneiden, Polieren und Ätzen der Oberfläche, sowie die mikroskopische und mikrophotographische Prüfung. Allgemein gilt, daß durch langsames Abkühlen eine grobkörnige Struktur erhalten wird. Oxydation beim Schmelzen wird durch Holzkohle oder KCN verhütet. Um eine eutektische Mischung von Cu u. Sn (1% Cu u. 99% Sn) zu erhalten, wird Cu-Folie in geschmolzenes Sn eingetragen. Zum Ätzen werden hauptsächlich verd. SS., J-KJ-Lsg., sowie der elektrische Strom verwendet. — Weiter wird die krystallinische Struktur der Metalle besprochen. Namentlich bei ungehinderter Krystallisation treten gern dendritische Formen auf, z. B. bei Fe, Pb, Sn, Cd. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Franklin Inst. **154**. 1—16. Juli. [11/12. 1901.*].) BÖTTGER.

Franz Streintz, *Leitvermögen und Atomwärme der Metalle.* Aus den von

Jäger u. Diesselhorst, sowie von Dewar u. Fleming gemessenen Werten der Leitfähigkeiten der Metalle bei verschiedenen Temperaturen leitet der Vf. gewisse Regelmäßigkeiten ab. In der Gruppe von Metallen von hohem Atomgewicht Pt, Hg, Tl, Pb, Bi nimmt bei steigendem Atomgewicht der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zu. Gold fällt aus der Reihe heraus. In der Reihe Pd, Ag, Cd, Sn gilt die gleiche Regel. In der ersten Reihe liegen die Werte zwischen $367 \cdot 10^{-5}$ und $411 \cdot 10^{-5}$, in der zweiten zwischen $354 \cdot 10^{-5}$ und $440 \cdot 10^{-5}$, so daß also die beiden Reihen miteinander keineswegs durch eine ähnliche Regelmäßigkeit verknüpft sind. Der Temperaturkoeffizient der Atomwärmen der Metalle scheint ebenfalls mit dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in einem gewissen Zusammenhang zu stehen. (Ann. d. Physik [4] 8. 847—53. 10/7. Graz.) Bodländer.

A. Piccini und V. Fortini, *Über die Thalliumsesquioxydalaune.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Veranlaßt durch die Veröffentlichung Locke's (Amer. Chem. J. 27. 280; C. 1902. I. 1266) teilen Vff. mit, daß es ihnen gelungen ist, Mischkrystalle von Ammoniumalaun zu erhalten, in welchem ein Teil des Aluminiums durch Thallium ersetzt ist. Die Substitution findet in veränderlichen Verhältnissen statt. Andererseits konnte durch Impfen einer übersättigten Ammoniumalaunlsg. mit $Tl_2(SO_4)_3(NH_4)_2 \cdot SO_4 + 8H_2O$ eine Krystallisation von $Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$ erhalten werden. Aus diesem Verhalten muß auf die Analogie des Thalliums mit dem Aluminium in in der Form RX_3, bezw. zwischen den Sulfaten $R_2(SO_4)_3$ geschlossen werden. (Z. anorg. Ch. 31. 451—53. 17/7. [27/5.] Pharm.-chem. Lab. des Inst. Superiore. Florenz.) Alexander.

Robert Marc, *Über den Einfluß eines Cer-Gehaltes im didym- und praseodymhaltigen Lanthan.* Bei Verss. über die Darst. von Salzen des Praseodymperoxyds gelang es dem Vf., gewöhnliches, braunes Didymoxyd in einen hellgrauen u. einen braunen Anteil zu zerlegen. Das braune Oxyd erwies sich als cerhaltig, das graue Didym aber als cer- und superoxydfrei; beim Versetzen der Lsg. des letzteren mit 1—2% Cerosalzlsg., Fällen und Verglühen des Nd. nahm es wieder die gewöhnliche, braune Farbe an, doch konnte die Ggw. des Cers darin weder mit H_2O_2, noch Ammoniumpersulfat nachgewiesen werden. Vf. untersuchte nun weiter den Einfluß eines wechselnden Cergehaltes auf cerfreies Didym, indem er zu einer Didymlsg. bekannte Mengen Cerosalzlsg. setzte, die Lsgg. fällte, den Nd. glühte und die beim Lösen der Oxyde in HCl entwickelte Menge Chlor bestimmte. Das ausgeschiedene Jod läßt sich in der salzsauren Lsg. der Erden nicht direkt titrieren, da letztere mit KJ eine karminrote Färbung giebt, welche durch Stärke nicht beeinflußt, durch viel Natriumthiosulfat aber zerstört wird. Es gelang, die rote Lsg. durch Zusatz von KJ und Abdestillieren im CO_2-Strom jodfrei zu erhalten. Ferner wurde auch das Verhalten von Praseodym-Lanthan- u. Praseodym-Didymmischung, sowie von reinem Praseodym und Neodym gegen Cerzusatz studiert.

Die Resultate seiner Unters. faßt der Vf. kurz folgendermaßen zusammen: 1. Didymoxyd ist, wenn es gänzlich cerfrei ist, grau; braunes Didym ist stets cerhaltig. — 2. Unterhalb 2% läßt sich Cer in Didym nur an der Farbe des Oxyds erkennen, nicht dagegen durch H_2O_2 oder Ammonpersulfat. — 3. Die Menge des Superoxyds in den gewöhnlich für cerfrei angesprochenen, braunen Didymen, welche das Praseodym in untergeordneter Menge enthalten, ist gleich der Menge des zugesetzten Cers. — Größere Mengen von Cer im Didym oxydieren sowohl das Praseodymoxyd, als auch das Neodymoxyd, letzteres aber nur in Ggw. des ersteren. — 5. Lanthan- und Neodymoxyd wirken hindernd auf die Superoxydbildung des Praseodyms ein. — Bei Abwesenheit dieser Erden scheint Praseodymoxyd schon durch sehr geringe Mengen Cer vollständig in Superoxyd übergeführt zu werden, doch drückt

die geringste Spur der Erden die Superoxydbildung stark herab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2370—76. 12/7. [20/6.] München. Chem. Lab. d. technischen Hochschule.)
FAHRENHORST.

Robert Marc, *Zur Kenntnis des Terbiums.* KRÜSS und HOFMANN (Z. anorg. Ch. 4. 27) vermochten das von MARIGNAC u. LECOQ DE BOISBAUDRAN als Terbium angesprochene gelbe Oxyd in eine Reihe von Körpern verschiedenen Atomgewichts zu zerlegen. Dasselbe ist nun gleichfalls dem Vf. gelungen. Er ging aus von einem Gemisch gelber Oxyde, welche bei der Darst. von Didym aus Monazit mittels der Chromsäuremethode von MUTHMANN u. BÖHM gewonnen waren u. die Absorptionsspektra des Erbiums, Neodyms und Samariums zeigten. Letztere beiden Elemente wurden mittels K_2SO_4 abgeschieden und der Rest viele Male mit NH_3 fraktioniert. Es gelang so, das gesamte Erbiumspektrum zu entfernen, während die erhaltenen Oxyde von Fraktion zu Fraktion sich dunkler braun färbten und eine immer deutlicher hervortretende Bande λ 464—461, sowie schließlich das Atomgewicht 158 zeigten. Es war anzunehmen, daß der färbende Bestandteil Terbium war, welches aber bisher nur als dunkelgelb beschrieben wurde. Durch weitere Fraktionierung mit Oxalsäure gelang dann die Trennung des Materials in eine Reihe von 4 Gliedern, deren erstes und letztes die Atomgewichte 161,18, bezw. 151,93 besaßen. Da Terbium, wie schon LECOQ fand, Superoxydbildung zeigt, und das vorliegende Material mit HCl Chlor entwickelte, wurde die Menge der superoxydbildenden Erde titrimetrisch bestimmt und die Bestimmung durch Reduktion der Oxyde im H-Strom, wobei Entfärbung eintrat, und Ermittelung des hierbei stattfindenden Gewichtsverlustes kontrolliert. Nach den Ergebnissen erwies sich das terbiumhaltige Material als ein Gemisch von Ytterbinerde mit Yttria, welches durch ca. $1^1/_2$% Terbiumoxyd gefärbt ist. Zur Isolierung der Ytterbinerde reichte die zur Verfügung stehende Menge nicht aus, doch konnte die terbiumhaltige Erde weiter so zerlegt werden, daß das Anfangs- und Endglied die Atomgewichte 164,8, bezw. 143,3 besaßen.

Die Frage nach der Stellung der seltenen Erden im periodischen System ist nur für Scandium, Yttrium und Lanthan einigermaßen gelöst. Es lassen sich nun die übrigen Erden ähnlich der dritten Gruppe des Systems nach dem Atomgewicht auf folgende Art in gewisse Gruppen zusammenfassen.

I. Schwächer basisch als Yttria:

Ytterbium	Holmium	Erbium	Terbium
173	164 (166—160)		?

II. Stärker basisch als Yttria:

Gadolinium	Samarium	Neodym	Praseodym
156	150	143	140.

Diese Gruppierung wird auch durch das Verhalten der Oxyde bei der Fraktionierung bestätigt. Durch Analogieschluß würde man hiernach für das Terbium zu dem Atomgewicht 157 gelangen. Folgt man dem von BILTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 562; C. 1902. I. 618) gemachten Vorschlag zur Einreihung der Elemente der neunten in die achte Gruppe des Systems, so könnte man die beiden Gruppen:

(La, Ce), Pr, Nd, Sa, Gd
Te, Er, Ho, Yb

als XCe und XEr bezeichnen u. an Stelle des Lanthans und Ytterbiums setzen. — CLEVE's Thulium scheint ein durch Holmium und Terbium verunreinigtes Gemisch von Ytterbium und Yttrium, und Decipiumoxyd ein durch Praseodym gefärbtes Gadoliniumoxyd-Yttriagemisch zu sein.

Die experimentellen Resultate der Arbeit werden kurz folgendermaßen zusammengefaßt: 1. Terbiumoxyd besitzt eine intensiv ockerbraune Färbung. — 2. Die bisher von früheren Autoren für Terbium angesprochenen Erden sind Gemenge von Yttria mit einer anderen bedeutend schwereren, farblosen, spektrumfreien Erde (wahrscheinlich Ytterbium), welche durch geringe Mengen von Terbiumoxyd gefärbt sind. — 3. Das Terbium bildet zwei Oxydationsstufen, von denen die höhere gefärbt, die niedere farblos ist. — 4. Dem Terbium kommt wahrscheinlich ein Absorptionsspektrum zu, welches in der Hauptsache aus der Bande λ 464—461 besteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2382—90. 12/7. [5/6.] München. Anorg.-chem. Lab. der technischen Hochschule.) FAHRENHORST.

Ernest A. Lewis, *Schmelzpunkt von Chrom.* Der F. von 99°/$_0$ig., kohlefreiem, nach dem GOLDSCHMIDT-Verf. hergestelltem Chrom wurde mit einem LE-CHATELIER'schen Pyrometer bestimmt. Ein erbsengroßes Stück Metall wurde auf einer Unterlage von gebranntem Kalk durch eine Leuchtgas-Sauerstoff-Stichflamme zum Schmelzen gebracht und die Thermosäule von Pt-Jr in die fl. Masse eingesenkt. Das Pyrometer war geeicht nach dem Kp. des W. und den FF. von Zn (419°), Al (657°), Cu (1065° in Luft). Als Mittelwert aus zwei Verss. (1510° u. 1520°) wurde der F. des Chroms zu 1515° gefunden. (Chem. News **136**. 13. 11/7. Birmingham.) BÖTTGER.

De Forcrand, *Hydratation des Zinkoxyds.* Um den Widerspruch in den Angaben von THOMSON und von MASSOL über die Hydratationswärme des Zinkoxyds (nach THOMSON = —2,75 bezw., —1,97 Cal., nach MASSOL = +4,32 Cal.) aufzuklären, hat Vf. sowohl krystallisiertes Zinkhydrat, $Zn(OH)_2$, wie auf nassem Wege hergestelltes, amorphes Hydroxyd untersucht. Das erstere entwickelt mit verd. H_2SO_4 23,05 Cal., das durch Erhitzen desselben auf 125° erhaltene ZnO 25,24 Cal., so daß folgt:

$$ZnO \text{ (fest)} + H_2O \text{ (flüssig)} = Zn(OH)_2 \text{ (krystallinisch)} + 2{,}19 \text{ Cal.}$$

Das amorphe Zinkhydroxyd giebt bei gewöhnlicher Temperatur in Ggw. von P_2O_5 nur langsam W. ab. Von 4,63 H_2O fiel der Wassergehalt in einem Monat auf 1,31 H_2O, bei kleineren Mengen in einigen Tagen auf 1,66 H_2O. Das Hydrat ZnO + 1,66 H_2O entwickelte mit H_2SO_4 18,48 Cal., das durch Erhitzung desselben auf 160° erhaltene ZnO + 1,28 H_2O gab 18,61 Cal. — Nach dem Vf. existieren Hydrate kondensierter Oxyde, z. B. $Zn_2O_3 \cdot 5H_2O$ u. $Zn_4O_4 \cdot 5H_2O$, u. die fortschreitende Entwässerung ist mit exothermer Polymerisation verbunden. Die Hydroxyde sind noch nach mehrstündigem Erhitzen auf 400° nicht völlig entwässert; erst bei lebhafter Rotglut bildet sich ZnO, das mit H_2SO_4 23,91 Cal. entwickelt. Mit Hilfe dieses Wertes erhält man für die Hydratationswärme der amorphen Hydroxyde Zahlen, deren Mittelwert 4,5—5 Cal. der Zahl von MASSOL nahe kommt. — Das entwässerte ZnO nimmt in feuchter Luft W. auf, wobei die verschiedenen kondensierten Hydrate successiv wieder auftreten. — Die Kondensation von n $Zn(OH)_2$ und seine Umwandlung in $(ZnO, H_2O)_n$ entwickelt gegen n. 3,80 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 36—39. [7/7.*].) BÖTTGER.

De Forcrand, *Über die Eigenschaften und die Konstitution der Zinkperoxyde.* Vor kurzem (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 601; C. **1902**. I. 849) hat Vf. folgende vier Zinkperoxyde: $Zn_3O_5 \cdot 3H_2O$, $Zn_3O_5 \cdot 2H_2O$, $Zn_4O_7 \cdot 4H_2O$ und $ZnO_2 \cdot 2{,}5H_2O$ dargestellt. Von diesen sind die drei ersten an trockner und feuchter Luft beständig, während das letzte an trockner Luft unter H_2O- u. O-Verlust langsam in das Peroxyd $Zn_3O_5 \cdot 2H_2O$ übergeht. Das Peroxyd $Zn_4O_7 \cdot 4H_2O$ verwandelt sich bei 100° unter O-Verlust in die Verb. $Zn_3O_5 \cdot 3H_2O$, während die Peroxyde $Zn_3O_5 \cdot 3H_2O$ und $Zn_3O_5 \cdot 2H_2O$ bei dieser Temperatur beständig sind u. sich im Rohr erst bei 190,

bezw. 210° plötzlich in ZnO, H_2O und O zers. An der Luft erhitzt, zers. sich die vier Peroxyde bei 200°. In verd. H_2SO_4 sind sie sämtlich ohne Gasentw. l., und ihre Lsgg. verhalten sich wie Gemische von $ZnSO_4$ und H_2O_2.

Diese vier Peroxyde können entweder als wirkliche, mehr oder weniger wasserhaltige Peroxyde $ZnO_n + {}_mH_2O$ oder als Additionsverbb von H_2O_2 mit ZnO oder den verschiedenen Zinkhydroxyden aufgefafst werden. Vf., der die Lösungswärmen der Peroxyde in der berechneten Menge verd. H_2SO_4 bestimmt und aus diesen Werten die Bildungswärmen für beide Hypothesen berechnet hat, giebt der letzteren Hypothese den Vorzug und schreibt die vier Peroxyde wie folgt: $Zn_2O_3 + 2H_2O_2$, $Zn_3O_3 \cdot H_2O + 2H_2O_2$ oder $OH \cdot Zn \cdot O \cdot Zn \cdot O \cdot Zn \cdot OH + 2H_2O_2$, $Zn_4O_4 \cdot H_2O + 3H_2O_2$ oder $OH \cdot Zn \cdot O \cdot Zn \cdot O \cdot Zn \cdot O \cdot Zn \cdot OH + 3H_2O_2$, $ZnO \cdot H_2O + H_2O_2$ oder $OH \cdot Zn \cdot OH + H_2O_2$. Die Oxyde $Zn_3O_3 \cdot H_2O$ und $Zn_4O_4 \cdot H_2O$ sind Poly- oder Metazinksäuren, von gleicher Art wie die früher untersuchter kondensierten Hydroxyde und Analoga der Sulfide $Zn_3S_3 \cdot H_2O$ und $Zn_4S_4 \cdot H_2O$.

Diese Konstitution kann mit der der Perchromsäure verglichen werden, die nach Moissan die Formel $CrO_3 \cdot H_2O_2$, nach Berthelot die Formel $Cr_2O_7 \cdot 2H_2O \cdot H_2O_2$ besitzt, indem man die letztere $Cr_2O_6 \cdot H_2O + 2H_2O_2$ oder $OH \cdot CrO_2 \cdot O \cdot CrO_2 \cdot OH + 2H_2O_2$ schreibt. Jedenfalls sind diese Zinkperoxyde von den wirklichen Ba-, Ca-, Li- und Na-Peroxydhydraten völlig verschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 103—6. [15/7.*].) Düsterbehn.

A. Leduc, *Elektrolyse des Silbernitrats.* Ob bei der Elektrolyse wss. $AgNO_3$-Lsgg. die saure Rk. zu- oder abnimmt, hängt von den Versuchsbedingungen ab. In konz. Lsg. bilden sich an einer Pt-Anode braune, oktaedrische oder nadelförmige Krystalle, nach Berthelot von der Zus. $4Ag_2O_3 \cdot 2AgNO_3 \cdot H_2O$; zugleich entsteht HNO_3, die bei bestimmter Konzentration auf die Verb. unter Entwickelung von O einwirkt. Der bei der Elektrolyse der vorhandenen S. entstehende H wird nicht frei, sondern tritt in Rk. nach den Gleichungen:

$$2AgNO_3 + 10H = NH_4NO_3 + 3H_2O + 2Ag,$$
$$2HNO_3 + 8H = NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

Bei Anwendung einer löslichen Anode geht, wenn die Stromdichte an der Anode gering ist, die Elektrolyse in n. Weise vor sich, während bei grofser Stromdichte ein neutrales Bad sauer wird und an $AgNO_3$ verarmt. Da die entstandene S. dauernd an der Kathode zerstört wird, so kann ihre Konzentration einen bestimmten Grenzwert nicht überschreiten; so erklärt sich auch die von Rodger und Watson beobachtete Erscheinung, dafs ein stark saures Bad Abnahme der sauren Rk. während der Elektrolyse zeigt. — Eine Korrosion des kathodischen Niederschlages durch $AgNO_3$-Lsg. konnte Vf. selbst nach 19 Stunden nicht beobachten. — Die elektromotorische Gegenkraft eines Silbervoltameters ist nicht zu vernachlässigen, sondern beträgt gegen 0,03 Volt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 23—25. [7/7.].) Böttger.

G. Bodländer u. O. Storbeck, *Beiträge zur Kenntnis der Cuproverbindungen* II. (Vgl. S. 14.) Bei der Bestimmung der Löslichkeit von Cuprobromid ergab sich, dafs auch dieses der Theorie entsprechend zum Teil in Cupribromid und Kupfer zerfällt. Das Gleichgewicht zwischen Cupriionen, Cuproionen und Kupfer im Vergleich zu dem bei Kupferchlorür gefundenen Verhältnis gab die Möglichkeit, mit Sicherheit festzustellen, dafs die Cuproionen einatomig sind, und dafs demnach den Cuprosalzen die Formel CuCl, CuBr etc. und nicht Cu_2Cl_2, Cu_2Br_2 etc. zukommt. Cuprobromid bildet mit Bromiden lösliche Komplexsalze. Die komplexen Ionen haben bei geringem Bromgehalt der Lsg. die Formel $CuBr_2'$, bei hohem die Formel $CuBr_3''$. Das Entladungspotential der Cuproionen ist — 0,454 Volt, bezogen auf H = 0, während das der Cupriionen — 0,329 Volt ist. In normaler Konzentration

ist also Cuprokupfer ein edleres Metall als Cuprikupfer. Das Gleichgewicht zwischen Kupferjodür, Kupferjodid und Jod nach der Gleichung:

$$2CuJ_2 = 2CuJ + J_2$$
$$\text{oder}\quad 2Cu^{\cdot\cdot} + 2J' = 2Cu^{\cdot} + J_2$$

ließ sich aus dem Gleichgewicht zwischen Cuproionen, Cupriionen u. Kupfer in voller Übereinstimmung mit der Beobachtung berechnen. Für die drei Cuprohaloide ergeben sich aus der Untersuchung die folgenden Löslichkeitsprodd. u. freien Bildungsenergien:

	Löslichkeitsprodukt	Freie Bildungsenergie cal	Bildungswärme cal
CuCl	$1,2.10^{-6}$	30000	32900
CuBr	$4,15.10^{-8}$	22300	25000
CuJ	$5,06.10^{-12}$	16600	16300

Es nimmt, der von Bodländer (Z. physik. Ch. **27**. 56; C. **98**. II. 848) aufgestellten Regel entsprechend, die Löslichkeit der Cuprohaloide mit fallendem Entladungspotential der Ionen ab. Bei fallendem Entladungspotential nimmt dagegen entsprechend der von Abegg u. Bodländer (Z. anorg. Ch. **20**. 453; C. **99**. II. 84) aufgestellten Regel die Neigung der Cuprosalze, Komplexe zu bilden, zu. Zwar ist die Löslichkeit des Cuprochlorids in Chlorkaliumlsgg. größer als die des Cuprobromids in Bromkalium, und diese größer als die des Cuprojodids in Jodkalium. Berücksichtigt man aber die verschiedene Löslichkeit in Wasser, so ergiebt sich eine größere Beständigkeit der komplexen Ionen CuJ_2' als der Ionen $CuBr_2'$, während diese beständiger sind als die Ionen $CuCl_2'$. (Z. anorg. Ch. **31**. 458—76. 17/7. Braunschweig. Elektrochemisches Lab. d. techn. Hochschule.) Bodländer.

W. Spring, *Berichtigung*. Das Molekularvolum des *Kupferjodürs* beträgt nicht 34,73, wie Vf. früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 79; C. **1901**. I. 1308) irrtümlich angab, sondern 32,72. Das aus der mittleren D. des CuJ, 5,653, berechnete Molekularvolum 33,61 ist demnach etwas größer als das aus der Summe der Elemente abgeleitete, und die B. von CuJ ist vermutlich mit geringer Ausdehnung verbunden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 294. 15/7.) Henle.

H. Moissan und **Holt**, *Darstellung und Eigenschaften eines Vanadiumsilicids.* Beim Erhitzen von V_2O_5 mit wechselnden Mengen Si im elektrischen Ofen entstehen verschiedene Silicide. Zur Darst. des *Vanadinsilicids*, VSi_2, erhitzt man entweder das Oxyd V_2O_3 mit etwas mehr als der fünffachen Menge krystallisierten Siliciums 2 Minuten lang durch einen Strom von 1000 Amp. u. 50 Volt, oder man schm. ein Gemisch von 10 g V_2O_5, 10 g Si und 5,5 g Mg nach dem Verf. von Goldschmidt zusammen. Durch wiederholte Behandlung des Reaktionsprod. abwechselnd mit 10%ig. Kalilauge u. konz. HNO_3 oder H_2SO_4 wird das Vanadinsilicid VSi_2 in Form metallglänzender Prismen, D. 4,42, abgeschieden. Die Verb. ist sehr beständig, ritzt Glas, schm. u. verflüchtigt sich im elektrischen Ofen, ist unl. in W., Bzn., Ä. u. A. u. l. nur in schm. Si u. schm. Kupfersilicid. Gegen Kalilauge u. NH_3, Salzsäure, HNO_3, H_2SO_4 und Mischungen von HNO_3 u. HCl oder H_2SO_4 ist das VSi_2 beständig, wird aber von k. verd. HF sofort angegriffen. Von Fluor wird es erst bei Rotglut unter Feuererscheinung und Zurücklassung einer grünlich-braunen M. zers. Cl bildet bei Rotglut ohne Glüherscheinungen ein Gemisch von VCl_4 u. $SiCl_4$, Brom ein solches von VBr_3, VO_2Br_2 u. Si_2Br_6. Jod, O, S, u. H_2S greifen das VSi_2 bei der Temperatur des schm. Glases nur langsam und oberflächlich an. Beim Erhitzen mit HCl-Gas bildet das VSi_2 Siliciumchloroform, VCl_2 und VCl_3, bei der Behandlung mit schm. KOH unter Gasentw. Kaliumsilikat u. -vanadat. NH_3-Gas wirkt bei 1000° nur oberflächlich ein, schm. Metalle zers. das VSi_2 mehr oder weniger leicht, je nachdem

wie sie sich mit Si oder V verbinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 78—81. [15/7.*].) DÜSTERBEHN.

W. Oechsner de Coninck, *Einwirkung von Salzen auf Goldchlorid.* Untersucht wurde die Reduktionswirkung von äufserst reinem $MnSO_4$, $MnCl_2$ und Uransulfat. Eine Lsg. von $MnSO_4$ zeigte mit Goldchlorid-Lsg. im Dunkeln erst nach 10—12 Tagen einen beginnenden und langsam zunehmenden Nd. in Gestalt eines bräunlichen Goldpulvers mit violetten Reflexen. Sonnenlicht wirkte nicht merklich beschleunigend. Bei langsamer Erhitzung einer verd. Lsg. (mit $MnSO_4$-Überschufs) trat der Nd. erst mit dem Sieden auf. — Uransulfat verhielt sich ähnlich, doch entstand der Nd. (in Form dünner, metallisch glänzender Blättchen) noch langsamer; Sonnenlicht wirkte etwas beschleunigend, beim Erwärmen im Dunkeln war keine Fällung zu beobachten. — $MnCl_2$ zeigte im Dunkeln nur die Andeutung eines Nd., dagegen fiel das Gold (pulverförmig) im Sonnenlichte ziemlich rasch nieder; Temperaturerhöhung war im Dunkeln ohne Einflufs. Vf. glaubt, dafs im Dunkeln zunächst der Vorgang stattfindet: $MnCl_2 + AuCl_3 = MnCl_4 + AuCl$, während das Sonnenlicht eine weitergehende Reduktion nach dem Schema $3MnCl_2 + 2AuCl_3 = 3MnCl_4 + 2Au$ hervorruft. (Bull. Acad. roy. Belgique **1902**. 316—18. [6/5.*] Montpellier. Chem. Inst. de la Faculté des sciences.) BÖTTGER.

A. Gutbier, *Über das flüssige Hydrosol des Goldes.* ZSIGMONDY (LIEBIG's Ann. **301**. 29; C. **98**. II. 471) hat durch Reduktion verd. Goldsalzlsgg. mit Formaldehyd unbegrenzt lange, haltbare, flüssige Goldhydrosole von tiefpurpurroter Farbe erhalten und giebt an, dafs bei Änderung der Versuchsbedingungen violette bis blaue, sich schnell zersetzende Lsgg. entstehen. BREDIG (Anorg. Fermente **1901**. 26) hat auf elektrischem Wege neben rubinroten auch blaue Goldhydrosole von grofser Haltbarkeit erhalten. Vf. fand, dafs durch Zusatz von Hydrazinhydratlsg. (1 : 2000) zu vollkommen neutraler Goldchloridlsg. (1 : 1000) Pseudolsgg. des Goldes erhalten werden können, die immer blau gefärbt sind und sich durch grofse Haltbarkeit auszeichnen. Ein Überschufs des Reduktionsmittels mufs sorgfältig vermieden werden. Die Reduktion ist beendet, wenn die Lsg. im auffallenden, wie im durchfallenden Lichte tiefblau erscheint. Hydrazinhydrat wirkt nur in der Kälte und in starker Verdünnung hydrosolbildend, während es in konz. Zustande und in der Wärme sofort das Gel abscheidet. (Z. anorg. Ch. **31**. 448—50. 17/7. [26/4.] Chem. Lab. d. Univ. Erlangen.) ALEXANDER.

Organische Chemie.

D. Vorländer, *Über die sogenannte negative Natur der ungesättigten Radikale.* In einer Abhandlung zur Geschichte der Natur der Radikale behauptet HENRICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1773; C. **1902**. II. 185) zum erstenmal darauf hingewiesen zu haben, dafs es der ungesättigte Charakter einer Atomgruppierung ist, welcher die Reaktionsfähigkeit von H-Atomen verursacht. Sodann erhebt HENRICH den Vorwurf, der Vf. habe dieses wichtigste Resultat seiner (HENRICH's) Unters. ignoriert und in den wesentlichsten Punkten seine Ausführungen wiederholt. Vf. bemerkt hierzu, dafs die Analogie die ungesättigten Gruppen C:O, C:O, C:N in Kombinationen mit anderen Elementen lange vor HENRICH schon von VICTOR MEYER, MARCKWALD und CLAISEN betont wurde, und dafs Vf. selbst sie an den Hydroresorcinen studierte. Auch von anderen Autoren, wie BRÜHL, NEF etc., ist darauf hingewiesen worden, dafs die ungesättigten Elemente u. Elementgruppen die gröfsere Reaktionsfähigkeit bedingen. HENRICH war also keineswegs der erste, welcher darauf hinwies. Bezüglich des Wortes „negativ", das HENRICH als einen Begriff ohne

den geringsten Inhalt bezeichnet, weist Vf. von neuem darauf hin, dafs es eine Bedeutung haben müsse, und dafs durch seine Unterss. über Verbb., welche basische Reste in Nachbarstellung zum Carbonyl enthalten, die Unzulänglichkeit des Ausdruckes genügend klargestellt worden ist. Auch die Auffassung HENRICH's, dafs Halogene u. Hydroxyl keine negativen Gruppen sind, widerspricht den üblichen Ansichten. Im Gegensatz zu HENRICH betont Vf. nochmals (vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1633; C. **1901**. II. 102; LIEBIG's Ann. **320**. 66. 108; C. **1902**. II. 697), dafs die Wirkung der ungesättigten Radikale nicht identisch ist mit der negativen Natur, sondern dafs sie als eine spezifische neben den negativen und positiven Äufserungen der Elemente sich geltend macht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2309—13. 12/7. [2/6.].) HÖNIGSBERGER.

Jean Billitzer, *Saure Natur des Acetylens*. (Monatshefte f. Chemie **23**. 489 bis 501. 26/6. — C. **1902**. II. 17.) BÖTTGER.

Jean Billitzer, *Fähigkeit des Kohlenstoffs, Ionen zu bilden*. Vf. hat auf Grund der Beobachtung, dafs *Acetylen*, wenn auch nur spurenweise, dissociiert ist (s. vorst. Ref.), eine Elektrolyse desselben unternommen. Acetylensilber, Acetylenkupfer, sowie Ammoniak und NaOH, durch welches Acetylen geleitet worden war, zeigten einen gemeinschaftlichen anodischen Zersetzungspunkt — jedenfalls den des C≡C″-Ions — bei ca. 0,75 Volt gegen eine Wasserstoffelektrode; der aufserdem bobachtete Knickpunkt bei 1,08 Volt entspricht der Entladung der O″-Ionen, der bei 1,26 Volt (wie Vf. später ausführen will) einer Depolarisation der OH′-Ionen durch Acetylen. Mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten des anodischen Zersetzungspunktes wurde nach der HELMHOLTZ'schen Formel die Bildungswärme des Acetylens berechnet und im Mittel = —49,5 Cal. gefunden, während die direkt gemessene —53,2 Cal. beträgt. Zur weiteren Bestätigung wurde unter Anwendung von Platinelektroden und einem Anodenpotential von 0,9 Volt eine Acetylensilberlsg., welche ständig mit Ag_2O_2 im Dunkeln geschüttelt wurde, elektrolysiert. Die Stromstärke war nicht über 0,0001 Amp. zu bringen; dennoch zeigten sich nach wochenlangem Elektrolysieren auf der Kathode kleine Ag-Krystalle, während die Anode einen schwachen glatten, festhaftenden dunklen Beschlag aufwies. Dieser blieb unverändert in NH_4Cl und in verd. SS., verschwand dagegen ohne Rückstand in der Flamme, zeigte also die Rkk. der Kohle an. Besser noch gelingt der Vers., wenn KOH, durch welches Acetylen geleitet wird, elektrolysiert wird. Vf. glaubt, so zum erstenmale die Existenz von Kohlenstoff-Anionen (C≡CH′, bezw. C≡CR′ und C≡C″) exakt nachgewiesen zu haben. Diacetylenverbb. konnten bei der Entladung der C≡CR′-Ionen nicht beobachtet werden. (Monatshefte f. Chemie **23**. 502—11. 26/6. [6/3.].) BÖTTGER.

Paul Sabatier u. **J. B. Senderens**, *Direkte Hydrogenation der Acetylenkohlenwasserstoffe durch die Kontaktmethode*. (Fortsetzung von S. 17.) *α-Heptin* (Önanthyliden) vom Kp. 102° wird in Ggw. von überschüssigem H durch reduziertes Ni bei 170° glatt zu n. *Heptan*, Kp. 98,5—99,5° (korr.), D°. 0,708 reduziert. Gleichzeitig entstehen nur geringe Mengen höherer Methan-KW-stoffe. In Ggw. von reduziertem Cu bildet sich unter gleichen Bedingungen ein Gemisch von *α-Hepten*, C_7H_{14}, Kp. 97 bis 99°, D°. gegen 0,739, *Dihepten*, $C_{14}H_{28}$, Kp. 250° (korr.) und *Trihepten*, $C_{21}H_{42}$, Kp. oberhalb 350° unter teilweiser Zers. u. etwas n. Heptan. Das Cu vermag also nur die erste Stufe der Reduktion, den Übergang in den Äthylen-KW-stoff zu bewirken, während der Übergang in die Methanverb. nur schwer erfolgt. — *Phenylacetylen* vom Kp. 142° wird durch reduziertes Ni in Ggw. eines H-Überschusses bei 180° glatt zu *Äthylcyklohexan*, $C_6H_{11}\cdot C_2H_5$. reduziert, wobei gleichzeitig ein geringer Teil des letzteren in Methylcyklohexan und CH_4 gespalten wird (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1254; C. **1901**. II. 201). Bei Ggw. von reduziertem Cu entsteht

zwischen 190 u. 250° (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 566; C. **1900**. I. 877) neben etwas Metastyrol u. Spuren von Styrol ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen *Äthylbenzol* (mit 10%, Toluol) und *Diphenylbutan-1,4* (FREUND, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2858; C. **90**. II. 659), orthorhombische Nadeln oder Tafeln, F. 52°, Kp. 317° (korr.), ll. in A., Ä. und den KW-stoffen. Da die Ausbeute an Diphenylbutan bis auf 50% steigt, kann seine B. aus Phenylacetylen als Darstellungsverf. dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 87—89. [15/7.*].) DÜSTERBEHN.

C. Marie, *Über die Oxyisopropylphosphinsäure*. Durch Umsetzung des Ag-Salzes der Oxyisopropylphosphinsäure (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 994; C. **1902**. I. 1272) mit Jodmethyl und Jodäthyl in Ggw. von Ä. entstehen der *Oxyisopropylphosphinsäuremethylester*, $C_3H_6OPO_3H(CH_3)_2$, farblose Krystalle, F. 76°, und der fl. -*äthylester*, $C_3H_6OPO_3H(C_2H_5)_2$. Diese Ester verlieren bei der Dest. im Vakuum Aceton. Aus dem Äthylester entsteht bei 130—140° unter 20 mm Druck eine im Kältegemisch zu einer bei gewöhnlicher Temperatur schm. Krystallm. erstarrende, in W. l. Fl. von äth. Geruch, in der ein durch verd. SS. spaltbares Pyroderivat vorzuliegen scheint. — Die Verseifung der beiden eingangs erwähnten Ester erfolgt in 2 Phasen, von denen die erstere leicht, die letztere erst nach mehrstündigem Kochen eintritt, was auf die Existenz beständiger, mit der methyl- und äthylphosphorigen S. vergleichbarer SS. hinweist. — Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Lsg. der Oxyisopropylphosphinsäure in Pyridin erhält man das *Monobenzoylderivat* $C_3H_6(OC_6H_5CO)PO_3H_2$, Nadeln, F. 102°, zl. in W., ll. in A., swl. in Ä. Aus der mit NaOH neutralisierten wss. Lsg. fällt $AgNO_3$ das Silbersalz $C_3H_6(OC_6H_5CO)PO_3Ag_2$ als weifsen, krystallinischen Nd. — Das ganze Verhalten der Oxyisopropylphosphinsäure führt zur Formel $(CH_3)_2(OH)C \cdot P(OH)_2 : O$. Sie ist das erste Glied einer neuen Reihe von Oxyphosphinsäuren, die den von FOSSEK (Monatshefte f. Chemie **5**. 627; C. **85**. 88) aus PCl_3 und Aldehyden dargestellten an die Seite zu stellen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 106—8. [15/7.*].) DÜSTERBEHN.

H. Henriet, *Über einen neuen organischen Dampf in der Atmosphäre*. Früheren Beobachtungen von A. LEVY und Vf. zufolge (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 353; C. **98**. II. 624) erhält man bei der Bestimmung der CO_2 der Luft verschiedene Resultate, je nachdem ob man die Luft einfach durch ein Alkali leitet oder mit demselben längere Zeit in Berührung läfst. Vf. hat, um zu entscheiden, durch welchen Körper die nachträgliche B. von CO_2 im letzteren Falle verursacht wird, durch Glaswolle filtrierte Luft mit Wasserdampf gemischt, das W. sodann kondensiert und untersucht. Dieses W. reduzierte in der Siedehitze $AgNO_3$-Lsg. und nach dem Konzentrieren auch $HgCl_2$, Goldsalze und alkal. $KMnO_4$-Lsg. Wurde das W. zuvor mit H_2SO_4 zur Trockne gedampft, so blieb die $AgNO_3$-Rk. aus. Dieses ganze Verhalten des kondensierten W. deutet auf die Ggw. von *Ameisensäure* hin. Die weitere Untersuchung ergab dann, dafs die Ameisensäure als monosubstituiertes Formamid HCO·NHR in dem kondensierten W., d. h. in der Luft vorhanden war. Vf. hofft, die Natur dieses Amids durch das Studium des Pt-Salzes aufklären zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 101—3. [15/7.*].) DÜSTERBEHN.

Francesco Maffezzoli, *Über das p-Isovalertoluidid und das p-Isovaler-m-bromtoluidid*. Das *Isovaleriansäure-p-toluidid*, $C_6H_4(CH_3)NH \cdot OCCH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, entsteht, wenn man auf eine gut gekühlte Mischung von gleichen Teilen p-Toluidin und *Isovaleriansäure* nach eingetretener völligen Lsg. die berechnete Menge PCl_3 einwirken läfst und schliefslich die fest gewordene M. 2 Stunden im Ölbade auf 120—130° erhitzt. (Ausbeute 90% der Theorie.) Aus viel sd. W. grofse, farblose, monokline, krystallinische Tafeln, die etwas nach Valeriansäure riechen; wl. in k. W., sll. in A., Ä., Chlf. und Bzl. F. 98°. In Chlf.-Lsg. liefert das p-Isovalertoluidid (1 Mol.)

mit 1 Atom Brom das *p-Isovaler-m-bromtoluidid*, $C_6H_3Br(CH_3)NH\cdot OCCH_2\cdot CH(CH_3)_2$, das das Brom im Bzl.-Kern in m-Stellung zur CH_3-, in o-Stellung zur Amingruppe enthält, da es bei der Verseifung das *m-Brom-p-toluidin*, F. 26°, giebt. Kleine farblose, nadelförmige und geruchlose Krystalle, F. 95°, wl. in W., sll. in A., Ä. und Bzl. — Die beiden neubeschriebenen Verbb. dürften, angesichts ihrer analogen Konstitution mit Antifebrin, eine physiologische Bedeutung besitzen, worüber Unterss. folgen sollen. (Boll. Chim. Farm. **41**. 458—59. Juli. [März.] Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. B.) Roth.

G. van der Sleen, *Die Vinylglykolsäure (1,3-Butenolsäure) und ihre Umwandlungen.* In der vorliegenden Abhandlung berichtet Vf. über die Ergebnisse seiner schon früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 302; C. **99**. II. 863) angezeigten Unters. der Vinylglykolsäure und der Umwandlungen, welche dieselbe unter dem Einfluſs von SS. und Alkalien erleidet; als Ausgangsmaterial diente, wie schon angegeben, Akroleïn, welches in Ä. gel., mit KCN und Essigsäure behandelt und so in Vinylglykolsäurenitril übergeführt wurde. Das *Vinylglykolsäurenitril*, $CH_2:CH\cdot CHOH\cdot CN$, ist eine farblose Fl. von ziemlich scharfem, an HCN erinnernden Geruch: Kp_{16-17}. 93—94°, D_4^{15}. 1,009; mit W., A., Ä. in jedem Verhältnis mischbar, wl. in PAe. und CS_2. Mit Br verbindet es sich nur schwierig; $KMnO_4$ wird durch das Nitril in alkal. Lsg. sofort entfärbt. — Essigester, $CH_2:CH\cdot CH(OCOCH_3)\cdot CN$, farblose Fl. von nicht unangenehmem Geruch; Kp_{15-16}. 75—75,5°, D_4^{15}. 1,0355; mischbar mit organischen Lösungsmitteln, zl. in W.; verbindet sich, wie das Nitril, nur langsam mit Br. — Sättigt man eine alkoh. Lsg. von Vinylglykolsäurenitril mit HCl, so resultiert *Vinylglykolsäureäthylester*, $CH_2:CH\cdot CHOH\cdot CO_2C_2H_5$, Fl. von angenehmem Geruch; Kp_{15}. 68°, Kp_{764}. 173° unter sehr geringer Zers., D_4^{15}. 1,047; mischbar mit organischen Lösungsmitteln; W. löst bei gewöhnlicher Temperatur ca. 30% des Esters, während der Ester selbst ungefähr 50% W. auflöst. — Durch vorsichtiges Mischen von Vinylglykolsäurenitril mit HCl unter Kühlung erhält man *Vinylglykolsäureamid*, $CH_2:CH\cdot CHOH\cdot CONH_2$, Blättchen (aus Ä.); F. 80,8°, Kp_{20-21}. 155 bis 158° unter geringer Zers.; ll. in W., A., wl. in Ä., Chlf. — Im Gegensatz zu dem Nitril verbindet sich das Vinylglykolsäureamid sehr leicht mit Br, wenn man zu dem in Chlf. gel. Amid allmählich eine 10%ig. chloroformische Br-Lsg. zutropfen läſst; es entsteht *4,3,2-Dibrombutanolamid*, $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CHOH\cdot CONH_2$, Krystalle (aus CCl_4), die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen, fast unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, leichter l. in sd. W. und A., doch wird die Verb. durch diese Agenzien allmählich zers. — Bei der Umwandlung des Vinylglykolsäurenitrils in Amid entstehen neben letzterem auch erhebliche Mengen freier *Vinylglykolsäure*, $CH_2:CH\cdot CHOH\cdot CO_2H$, die in gröſseren Mengen durch Auflösen des Amids in überschüssiger 30%ig. NaOH zu gewinnen ist; farblose, auſserordentlich hygroskopische Nadeln; F. ca. 33°, Kp_{12-13}. 128,6—130,2°, K = 0,046; sll. in W., etwas l. in A. und CH_3OH; mit Wasserdampf etwas flüchtig. Überläſst man die S. im geschlossenen Rohr sich selbst, so verwandelt sie sich im Verlauf von einigen Monaten in einen weiſsen Sirup, anscheinend ein Lakton oder einen Äther; löst man den Sirup in NaOH und säuert an, so erhält man wieder die ursprüngliche S. — Ba-Salz, $Ba(C_4H_5O_3)_2$, kleine Krystalle (aus 50%ig. A.), zl. in W. — Li-Salz, groſse, wohl ausgebildete Krystalle, zl. in W. — NH_4-Salz, durch Neutralisieren einer mit H_2SO_4 gekochten Lsg. des Amids mit $BaCO_3$ zu gewinnen, Krystalle, zl. in W. — Hg-Salz, weiſses Pulver, das beim Erwärmen Hg abscheidet. — Ag-Salz, schwärzt sich sehr rasch. — Durch Lösen der Vinylglykolsäure in Chlf. und Zufügen der gleichfalls in Chlf. gel. berechneten Menge Br erhält man *4,3,2-Dibrombutanolsäure*, $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CHOH\cdot CO_2H$, farblose Nadeln (aus h. W.) vom F. 121—121,5°, die durch Na-Amalgam zu *α*-Oxybuttersäure, $CH_3\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CO_2H$, reduziert werden.

Die intramolekularen Umlagerungen u. Kondensationen der Vinylglykolsäure. Das Studium der Einw. saurer u. alkal. Agenzien auf Vinylglykolsäure bot ein besonderes Interesse in Hinsicht auf die von FITTIG, GINSBERG, PETKOW, SCHAAK und KUGEL (LIEBIG's Ann. **299**. 1. 50; C. **98**. I. 451. 454) ausgeführten Unterss. der Phenyl- und Methyl-α-oxycrotonsäure, welche ergeben haben, dafs letztere unter dem Einflufs von SS. und Alkalien in isomere Ketonsäuren übergehen. Vinylglykolsäure zeigt ein ähnliches Verhalten; während aber in den von FITTIG und seinen Mitarbeitern studierten Fällen durch SS. γ-Ketonsäuren u. durch Alkalien α-Ketonsäuren als Umwandlungsprodd. resultieren, geht die Umlagerung der Vinylglykolsäure, die übrigens viel schwieriger erfolgt als die Umlagerung der Phenyl- u. Methyl-α-oxycrotonsäure, in beiden Fällen unter B. einer α-Ketonsäure, der Propionylameisensäure, vor sich. Bei 45stündigem Kochen von 15 g Vinylglykolsäure mit 150 ccm 15%ig. HCl wurden nur geringe Mengen umgelagert; die besten Resultate wurden erzielt, als 10 g Vinylglykolsäureamid mit 150 ccm n. Natronlauge 1 Stunde zum Sieden erhitzt wurden; nach dem Erkalten säuert man an, extrahiert mit Ä., fügt nach Verdunsten des letzteren vorsichtig 10 g $BaCO_3$ und wenig W. hinzu, filtriert heifs und läfst das propionylameisensaure Ba auskrystallisieren. Die freie *Propionylameisensäure*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, bildet kleine, sehr hygroskopische Platten, F. 31,5—32°, Kp_{15}. 74°, Kp_{21}. 85°, ll. in W. und A., wl. in Ä.; durch Na-Amalgam wird sie zu α-Oxybuttersäure reduziert. — Ba-Salz, $Ba(C_4H_5O_3)_2 + 2^1/_2 H_2O$, Krystalle (aus h. W.), l. in 2 Tln. sd. W., wl. in k. W. — Ag-Salz, $Ag \cdot C_4H_5O_3$, Krystalle (aus h. W.). — Oxim, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NOH) \cdot CO_2H$, farblose Krystalle (aus W.), F. 154°. — Phenylhydrazon, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, farblose Nadeln oder Prismen (aus Bzl. oder A.), F. 142—142,5°. — Durch Umsetzen des propionylameisensauren Ag mit C_2H_5J erhält man *Propionylameisensäureäthylester*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, Fl. von angenehmem äther. Geruch, Kp_{16}. 66—67°, wl. in W. — Phenylhydrazon, gelbe Krystalle (aus Bzl.), F. 191—192°.

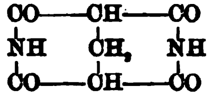
Die Propionylameisensäure ist nicht das einzige Umwandlungsprodukt, welches Vinylglykolsäure bei der Behandlung mit Alkalien liefert. Wenn man das bei der Umlagerung der Vinylglykolsäure resultierende Ba-Salz ansäuert u. die so gewonnene Lsg. längere Zeit mit Ä. erwärmt, so erhält man eine aus Bzl. in farblosen Nadeln krystallisierende, bei 108—110° unter CO_2-Abgabe schmelzende, nicht hygroskopische *Säure* $(C_4H_6O_3)_n$, welche mit Propionylameisensäure isomer, aber von ihr unterschieden ist dadurch, dafs sie kein Phenylhydrazon zu bilden vermag. Ihre nähere Unters. steht noch aus, möglicherweise handelt es sich um eine bisher unbekannte Dioxyhexahydroterephtalsäure. — Ferner wurden in den Mutterlaugen des propionylameisensauren Ba zwei weitere Ba-Salze aufgefunden, von denen das eine, in geringer Menge entstehende, einer *Säure* $C_8H_{14}O_7$, das andere, in gröfserer Menge sich bildende, einer *Säure* $C_8H_{10}O_5$ angehört. Das Ba-Salz der S. $C_8H_{14}O_7$, $Ba \cdot C_8H_{12}O_7$, ist fast unl. in h. W. u. in Essigsäure; die entsprechende S. ist in freiem Zustande nicht beständig, sondern geht unter Abgabe von 2 Mol. H_2O in die S. $C_8H_{10}O_5$ über. — Die S. $C_8H_{10}O_5$ ist durch Lösen in h. Aceton und Wiederausfällen mit Ä. und PAe. zu reinigen und bildet grofse, wohl ausgebildete, monokline (VAN LIER) Krystalle, die bei 142° unter Entw. von CO_2 schmelzen. Die S. ist zweibasisch, doch ist das eine der beiden Hydroxyle erheblich stärker als das andere; mit Phenylhydrazin tritt sie nicht in Rk.; mit $FeCl_3$ giebt sie in wss. oder alkoh. Lsg. eine blauviolette, nach einiger Zeit verschwindende Färbung; eine alkal. $KMnO_4$-Lsg. wird durch die S. entfärbt. Das Ba-Salz, $Ba(C_8H_9O_5)_2$, ist l. in W. u. wird durch Kochen mit H_2O leicht unter B. von $BaCO_3$ zersetzt; das Zn-Salz ist sehr unbeständig und zerfällt sofort unter B. von Zn-Carbonat. — Erhitzt man die S. $C_8H_{10}O_5$ in einem Strom trockenen Wasserstoffs auf dem Ölbade, so geht sie unter Abspaltung von 1 Mol. CO_2 in eine *Ketonsäure* $C_7H_{10}O_3$ über; Krystalle (aus Bzl. mit PAe. gefällt),

zl. in W. und Bzl., ll. in A., Ä., Kp_{15}. ca. 160°. Mit Phenylhydrazin liefert dieselbe ein Hydrazon: weiße Nadeln (aus Bzl.) vom F. 159°.

Über die Konstitution der vorstehend beschriebenen SS. werden sich erst bei Verarbeitung größerer Mengen Materials sichere Angaben machen lassen; für die S. $C_8H_{14}O_7$ könnte man die Formel $HO_2C\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CO_2H$ und für die Säure $C_8H_{10}O_6$ die Formel $\begin{matrix} CH:CH\cdot C(OH)\cdot CO_2H \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$ in Betracht ziehen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 209—51. 15/7. 1902. [Dezbr. 1901.] Amsterdam. Org.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Max Guthzeit und **Carl Jahn**, *Über die Einwirkung von Aminbasen auf Dicarboxylglutarsäureester (ω_2-ω_2'-Propantetracarbonsäureester) und von Chloressigester auf Dicarboxylglutakonsäureester (ω_2-ω_2'-Propentetracarbonsäureester).* GUTHZEIT u. DRESSEL (LIEBIG's Ann. **256**. 171; C. **90**. I. 710) haben gezeigt, daß die beiden Methinwasserstoffatome im *ω_2-ω_2'-Propantetracarbonsäureester*, $CH_2[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$, ebenso leicht durch Natrium und Alkyle ersetzt werden, wie die intracarbonylen Wasserstoffatome des Malonsäureesters; in der vorliegenden Arbeit wird die Einw. von Ammoniak und Aminbasen, sowie von Chloressigester auf den Propanester beschrieben. Bei der Rk. mit Ammoniak und Anilin erhält man glatt das vierfache Säureamid; die B. von cyklischen Doppelimiden findet nur schwierig statt; eine Spaltung der Propankette, wie sie bei dem Propenester beobachtet wurde (RUHEMANN u. MORRELL, J. Chem. Soc. London **91**. 743; C. **91**. II. 846) tritt nicht ein. Die Verss. zur Umsetzung von Dinatriumdicarboxylglutarsäureester mit Halogenessigsäureestern verliefen fast vollständig ergebnislos; dagegen liefert die Natriumverb. des *Dicarboxylglutakonsäureesters*, $(C_2H_5O\cdot CO)_2\cdot C:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, mit Chloressigester glatt *Butenpentacarbonsäureester*, $(C_2H_5O\cdot CO)_2\cdot C:CH\cdot C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot(CO_2C_2H_5)_2$, einen ungesättigten Ester, der durch Ammoniak ebenso leicht aufgespalten wird, wie die alkylierten Dicarboxylglutakonsäureester. Da das eine der Spaltungsprodd., der *Aminomethenmalonsäureester*, einen anderen F. zeigte, als in der Litteratur angegeben ist, vermuten Vff. die Existenz von Strukturisomeren (nicht, wie im Original steht, physikalische Isomeren; Privat-Mitt. der Vff.).

Dicarboxylglutarsäureester, $C_{15}H_{24}O_8 = CH_2[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. Darst. 64 g Malonester werden mit 16 g Formaldehydlsg. von 40% und 0,6—1 g Diäthylamin 12 Stdn. stehen gelassen und dann 2 Stdn. auf 100° erwärmt. Reinigung durch Vakuumdest. Ausbeute ca. 75% der Theorie. Farbloses Öl. Kp_{18}. 204—206°. — *Dicarboxylglutarsäuretetramid*, $C_{17}H_{12}O_4N_4 = CH_2[CH(CO\cdot NH_2)_2]_2$. B. Aus dem Ester und wss. oder alkoh. Ammoniak; bei Verwendung von bei 0° gesättigtem wss. Ammoniak ist die Ausbeute fast quantitativ. Farblose Krystalle aus w. Weingeist. F. 248—249°. In W. ll., in absol. A., Ä., Bzl. unl. Ein Chlorhydrat ließ sich nicht gewinnen. — *Dicarboxylglutarsäurediimid*, $C_7H_6O_4N_2$ = nebenstehende Formel. B. unter Abspaltung von Ammoniak beim Erhitzen von Dicarboxylglutarsäuretetramid auf 250°. Ausbeute 30%. Hellgelbe, krystallinische M. aus A. Zers. gegen 200° ohne F. In W., A. und sd. Nitrobenzol l., in anderen indifferenten Mitteln unl. In Kalilauge lösl. Giebt ein Kalium-, Quecksilber- und Silbersalz. $Ag_2\cdot C_7H_4O_4N_2$. B. aus der konz. wss. Lsg. des Diimids durch etwas Ammoniak und Silbernitrat; schwerer, weißer Nd.; in h. W. l.; schwärzt sich am Licht. — *Dicarboxylglutarsäuretetranilid*, $C_{31}H_{28}O_4N_4 = CH_2[CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2]_2$. B. aus dem Tetracarbonester durch sechsstündiges Erhitzen mit Anilin auf 150°. Weißes, krystallinisches Pulver aus h. Weingeist. F. 255—256°. In W. und A. zl., in Ä. unl.



Die Versuche zur Gewinnung des Pentanhexacarbonesters, $CH_2 \cdot [C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$, aus Dicarboxylglutarsäureester und Chloressigester führten nicht zum Ziel. Sowohl bei der Rk. zwischen alkoh. Natriumäthylat, Propantetracarbonsäureester und Chloressigester in sd. A. wie auch bei der Einw. von Dinatriumpropantetracarbonsäureester ($Na_2 \cdot C_{15}H_{22}O_8$, weißes Pulver; in Ä. durch Natriumalkoholat dargestellt) auf Chloressigester in sd. Ä., Bzl., ferner ohne Lösungsmittel beim Kp. des Chloressigesters u. im Rohr bei 150° erhielten Vff. als einzig faßbares Prod. regenerierten Propantetracarbonsäureester. Auch bei dem Versuch, den Pentanhexacarbonester aus Methylenjodid und *Äthantricarbonsäureester* (BISCHOFF, LIEBIG's Ann. **214**. 38) zu gewinnen nach folgendem Schema:

$$CH_2J_2 + 2NaC(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 = 2NaJ + CH_2[C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2]_2$$

wurde Äthantricarbonester annähernd quantitativ zurückgewonnen. Schließlich gedachten Vff., den Pentanhexacarbonester so darzustellen, daß sie *Propentetracarbonester*, $CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, als Natriumverb. mit einem Mol. Chloressigester umsetzten und den gebildeten *Butenpentacarbonsäureester*, $CH_2(CO_2C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$, zum *Butanpentacarbonester*, $CH_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, reduzierten und dann dessen Natriumverb. mit Chloressigester reagieren ließen. — *Butenpentacarbonsäureester*, $C_{19}H_{28}O_{10}$. B. Natriumdicarboxylglutakonsäureester wird mit überschüssigem Chloressigester 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Hellgelbes, sehr dickflüssiges Öl. Kp_{16}. 222—225° unter teilweiser Zers. Giebt mit äther. Eisenchlorid keine Blaufärbung. Bei der Spaltung mit wss. Ammoniak (vgl. RUHEMANN und MORRELL, J. Chem. Soc. London **59**. 743 ff.) entstanden Äthantricarbonsäuretriamid und Aminoäthylendicarbonsäureester nach der Gleichung:

$$CH_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + 4NH_3 = CH_2(CO \cdot NH_2) \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2 + H_2N \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + 3C_2H_5 \cdot OH.$$

Äthantricarbonsäuretriamid, $C_5H_9O_3N_3 = CH_2(CO \cdot NH_2) \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$. B. beim Schütteln von Butenpentacarbonsäureester mit konz. wss. Ammoniak in der Kälte. Aus Äthantricarbonsäureester und konz. Ammoniak. Weißes, mikrokrystallinisches Pulver aus Weingeist. F. 225° unter Zers. In W. ll., in A. und Ä. swl. — *Aminoäthylendicarbonsäureäthylester*, $C_8H_{13}O_4N = H_2N \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Ist in den Mutterlaugen von der Spaltung des Butenpentacarbonsäureesters durch Ammoniak enthalten. Hübsche, große Krystallnadeln aus Ä.-PAe. Da der F. 56 bis 57° mit dem von RUHEMANN und MORRELL, sowie von CLAISEN (LIEBIG's Ann. **297**. 77; C. **97**. II. 897) beobachteten F. 66° nicht übereinstimmte, wurde die Substanz von CLAISEN und den Vff. von neuem untersucht und dabei gefunden, daß sie einen doppelten F. hat; sie schm. bei langsamem Erhitzen zuerst bei 56—57°, wird dann fest u. schm. wiederum bei 65—67°. Schnell abgekühlt, zeigt sie direkt den F. 66—67°, langsam abgekühlt, schm. sie wieder zuerst bei 56—57° und dann bei 66—67°. — *ω_1-α_2-ω_2'-Butanpentacarbonsäureester*, $C_{19}H_{30}O_{10} = CH_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. aus dem Butenpentacarbonsäureester durch Zinkstaub in sd., etwas verd. Eg. Farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl. Kp_{12}. 220 bis 240° fast ohne Zers. Ist gegen Brom beständig. Wird von Ammoniak nicht gespalten. Läßt sich unter bestimmten Bedingungen in Hexanhexacarbonsäureester überführen. (Wird fortgesetzt.) (J. pr. Chem. [2] **66**. 1—15. 28/2. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) RASSOW.

A. W. K. de Jong, *Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Brenztraubensäure.* (II. Mitteilung.) (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 81; C. **1901**. I. 1276.) Von der früher beschriebenen α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure u. deren α,γ-Lakton

sind noch verschiedene Salze dargestellt worden, die alle die entsprechenden Hydrazone lieferten. Salze des *α,γ-Laktons der α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure* (Formel I.): $NH_4 \cdot C_6H_5O_5$, entsteht aus dem Lakton bei Zusatz von alkoh. NH_3, weiſse, hygroskopische Nadeln (aus A. mit Ä. gefällt), l. in A. — $Ag \cdot C_6H_5O_5$, durch Neutralisieren einer konz. wss. Lsg. des Laktons mit Ag_2CO_3 zu gewinnen, weiſse, amorphe M., ll. in W. und A. — $K \cdot C_6H_5O_5 + C_2H_6O$, durch Zufügen von alkoh. KOH zu einer alkoh. Lsg. des Laktons dargestellt, weiſse, amorphe, sehr hygroskopische M., aus alkoh. Lsg. durch Ä. fällbar. — Die sauren Salze der *α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure* (Formel II.) sind durch Kochen der wss. Lsgg. der Laktonsalze zu erhalten. — $NH_4 \cdot C_6H_7O_6$, Nadeln. — $Ag \cdot C_6H_7O_6$, weiſse Nadeln. — $K \cdot C_6H_7O_6$, Nadeln. — Neutralisiert man diese Salze in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur durch die zugehörigen Carbonate, so resultieren die entsprechenden neutralen Salze (Formel III.); die frühere Angabe (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**.

I. $MeO_2C \cdot C(CH_3)—O$ / $CH_2 \cdot CO \cdot CO$ (ringförmig geschlossen)

II. $\frac{H_3C}{HO}>C<\frac{CO_2H}{CH_2 \cdot CO \cdot CO_2Me}$

III. $\frac{H_3C}{HO}>C<\frac{CO_2Me}{CH_2 \cdot CO \cdot CO_2Me}$

100; C. **1901**. I. 1278), daſs das neutrale Ba-Salz auch durch Neutralisieren der sd. Lsg. des Laktons mit Baryt gebildet werde, ist als irrig zu streichen. — $Ba \cdot C_6H_6O_6 + H_2O$, gummiartige, gelbliche M. — Das NH_4-Salz konnte nur in öliger Form gewonnen werden, beim Eindunsten über H_2SO_4 trat Zers. ein. — $K_2 \cdot C_6H_6O_6 + H_2O$, gelblich gefärbte, gummiartige M. — $Ag_2 \cdot C_6H_6O_6$, farblose Nadeln, die sich beim Erhitzen mit W. schwärzen und zersetzen.

Das neutrale α-keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsaure Barium wird durch Kochen seiner wss. Lsg. nicht verändert, beim Erhitzen in alkal. Lsg. dagegen erfolgt vollständige Umwandlung in brenztraubensaures Barium:

$$\frac{H_3C}{HO}>C<\frac{CO_2}{CH_2 \cdot CO \cdot CO_2}>Ba = (CH_3 \cdot CO \cdot CO_2)_2Ba;$$

versetzt man die durch diese Umlagerung gewonnene Lsg. mit A., so erhält man einen amorphen Nd., der möglicherweise das metabrenztraubensaure Ba darstellt. — Die weitere Unters. des Wolff'schen *parabrenztraubensauren Bariums* hat ergeben, daſs dasselbe bereits durch sd. Wasser quantitativ in brenztraubensaures Ba übergeführt wird, und daſs das *metabrenztraubensaure Barium*, welches aus der durch Zers. des parabrenztraubensauren Ba mit sd. W. resultierenden Lsg. durch A. in amorphem Zustand niedergeschlagen wird, das Hydrazon der Brenztraubensäure nicht mehr liefert; wahrscheinlich ist das metabrenztraubensaure Ba ein Zersetzungsprod. des brenztraubensauren Ba.

Durch Erhitzen mit HCl wird das Lakton der α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} HO_2C \cdot C(CH_3)—O \\ CH_2 \cdot CO \cdot CO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} HO_2C \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix} + CO_2,$$

wie schon früher angegeben, in *Brenzweinsäure* übergeführt; auch *Brenztraubensäure* liefert beim Erhitzen mit HCl Brenzweinsäure. Die Angabe von Böttinger (Liebig's Ann. **188**. 308), daſs bei der Einw. von HCl auf Brenztraubensäure gleichzeitig Mesakonsäure sich bilde, hat Vf. nicht bestätigt gefunden.

Die Einw. von Br auf das Lakton der Ketooxybutandicarbonsäure führt, wie schon Wolff (Liebig's Ann. **317**. 16; C. **1901**. II. 402) mitgeteilt hat, zu einem gut krystallisierenden Körper vom F. 149°. Wolff hat diese Verb. als *β-Brom-α-ketovalerolaktoncarbonsäure* (Formel IV.) aufgefaſst, doch zeigt das Verhalten derselben bei der Titration und die Existenz eines sauren Esters, daſs diese Auffassung un-

richtig, und der Körper vielmehr als eine zweibasische S. anzusprechen ist; für seine Konstitution kommen hiernach lediglich die Formeln $HO_2C \cdot C(CH_3) : CBr \cdot CO \cdot CO_2H$ und $HO_2C \cdot C(CH_2Br) : CH \cdot CO \cdot CO_2H$ in Betracht. Da erstere Formel, bezw. die mit ihr vielleicht identische Formel V., die wahrscheinlichere ist, so soll der Körper

IV. $HO_2C \cdot C(CH_3)$——O / $CHBr \cdot CO \cdot CO$ V. $H_3C \cdot C \cdot CO \cdot O$ / $CBr — C(OH) \cdot CO_2H$

α-Keto-β-brom-β-buten-α,γ-dicarbonsäure genannt werden; er bildet grofse Krystalle vom F. 149—150°, die beim Umkrystallisieren aus W. 1 Mol. H_2O aufnehmen und dann bei 70—100° schm.; nach dem Trocknen liegt der F. wieder bei 149—150°. Das durch Neutralisieren der S. mit $BaCO_3$ bei gewöhnlicher Temperatur bereitete neutrale Ba-Salz hat die Zus. $Ba \cdot C_6H_3O_5Br + H_2O$. — Durch Erwärmen einer alkoh. Lsg. der bromierten S. unter 20 mm Druck auf ca. 50°, ebenso durch Einleiten von Alkoholdampf in die auf 110—120° erhitzte alkoh. Lsg. der S. oder auch durch Sättigen einer alkoh. Lsg. derselben mit HCl und Eindunsten über H_2SO_4 erhält man den *sauren Äthylester der α-Keto-β-brom-β-buten-α,γ-dicarbonsäure*, $HO_2C \cdot C(CH_3) : CBr \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Krystalle vom F. 76—77°. — K-Salz, $K \cdot C_8H_8O_5Br$, Nadeln. — Ba-Salz, gummiartige M. — Bromwasser wird durch den Ester entfärbt. — Die freie α-Keto-β-brom-β-buten-α,γ-dicarbonsäure reagiert gleichfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Br, doch ist das resultierende Additionsprod. nicht beständig; die wss. Lsg. eines Gemisches von 1 Mol. S. mit 1 Mol. Br bräunt sich nach einigen Tagen unter Entw. von Br, u. gleichzeitig scheiden sich Krystalle der unveränderten S. wieder aus. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 191—208. 15/7. [Febr.] Utrecht. Organ.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Otto Ruff, *Über den Abbau der Rhamnon- und Isosaccharinsäure.* Der Abbau von Zuckern, resp. deren Säuren durch Wegoxydation des Carboxyls war vom Vf. bisher zur Synthese der Galaktoarabinose, d-Arabinose, d-Lyxose, d-Xylose, l-Xylose, d-Erythrose, l-Erythrose und l-Threose benutzt worden. In der vorliegenden Arbeit hat Vf. den Abbau der Rhamnon- und Isosaccharinsäure unternommen. Der Abbau der Rhamnose, $CHO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, war von EMIL FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1381) bereits früher durchgeführt und die dabei erhaltene Methyltetrose, $CHO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, in Form ihres Phenylosazons charakterisiert worden. Es gelang dem Vf. jetzt ohne Schwierigkeiten, die Methyltetrose in Ausbeuten bis 7 % aus Rhamnonsäure zu isolieren; von Derivaten wurden das Benzylphenylhydrazon, das Osazon, das Äthylmerkaptal und die zugehörige Methyltetronsäure nebst Salzen dargestellt. Das Lakton der letzteren ist besonders beständig, wohl wie das der Rhamnonsäure wegen Ggw. der Methylgruppe. Der Abbau der Isosaccharinsäure führte zu der Ketose $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ (Pentantriolon), wodurch die von KILIANI für Isosaccharinsäure aufgestellte Formel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2514) von neuem bestätigt wurde. Der Abbau stiefs infolge der grofsen Empfindlichkeit der Ketose auf Schwierigkeiten. Von der neuen Ketose wurden das Osazon und Benzylphenylhydrazon dargestellt.

Abbau der Rhamnonsäure (nach Verss. von **Hugo Kohn**). Als Ausgangsmaterial diente das Kalksalz der S. Man stellt dasselbe aus Rhamnose dar, indem man dieselbe in der dreifachen Menge W. löst, mit Brom oxydiert u. nach 24stündigem Stehen das Brom entfernt; HBr wird mit Bleicarbonat und Silberoxyd entfernt und die freie Rhamnonsäure mit $CaCO_3$ gekocht. Das Kalksalz, $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$, wird durch Eindampfen der vom $CaCO_3$ abfiltrierten Lsg. bis zur Hautbildung und Ausfällen mit 96 %ig. A. gewonnen; weifse, luftbeständige Verb. — Zur Oxydation versetzt man seine wss. Lsg. mit Ferriacetat u. H_2O_2 (auf 1 Mol. S. $1\frac{1}{2}$ Atome O), läfst $\frac{1}{4}$ Stunde stehen und dampft bei 50° im Vakuum ein; man knetet dann den

resultierenden Sirup mit absol. A. einige Male durch, dampft die Extrakte bis zum Sirup ein, kocht mit absol. A. auf und filtriert von den weißen Flocken ab. Die Fl. reduziert FEHLING'sche Lsg. stark. Zur Abscheidung des Benzylphenylhydrazons der Methyltetrose, $C_{18}H_{22}O_3N_2$, versetzt man die alkoh. Lsg. mit Benzylphenylhydrazin. Nadeln aus Bzl. (viermal) vom F. 96—97°; ll. in A., Ä., wl. in Bzl. und W. $[\alpha]_D^{20}$ = —6,5° (*c* = 9,04%; *d* = 1,153). Es wird nach der Methode von RUFF u. OLLENDORF durch 40%ig. Formaldehyd in *Methyltetrose* verwandelt; süfsschmeckender, gelbgefärbter Sirup; l. in A., zeigt Multirotation: $[\alpha]_D^{20}$ nach der Bereitung = —30,5°; nach 40 Stdn. $[\alpha]_D^{20}$ = —16,35° (*c* = 9,47%; *d* = 0,8369 in A.); giebt mit diazobenzolsulfosaurem Na nach Art der Aldosen Violettfärbung. — *Methyltetrosazon*, $C_{17}H_{20}O_2N_4$, nach FISCHER bereitet; gelbe Nädelchen aus 50%ig. A. vom F. 172—173°; die von NEUBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3384; C. **1900**. I. 105) empfohlene Reinigungsmethode lieferte kein hell gefärbtes, polarisationsfähiges Prod. — *Äthylmerkaptal der Methyltetrose*, $C_9H_{20}O_3S_2$, entsteht durch Versetzen der salzsauren Lsg. des gereinigten Zuckers mit Äthylmerkaptan nach FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 674). Weiße Nadeln aus W. vom F. 108—109°; l. in verd. NaOH. — *Methyltetronsäure* erhält man in Form ihres Laktons, $C_5H_8O_4$, durch Oxydation der Tetrose mit Brom. Nädelchen vom F. 120—121° (korr.). Ll. in A. und Essigäther, wl. in Bzl., Ä. und Chlf.; die wss. Lsg. reagiert schwach sauer; läfst sich aus W. unverändert umkrystallisieren. $[\alpha]_D^{20}$ = —47,5° (*c* = 5,9%; *d* = 1,0138). Bariumsalz, $(C_5H_9O_5)_2Ba$. Von den übrigen Salzen konnte nur das Cu-Salz krystallinisch erhalten werden. Brucinsalz, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_5H_{10}O_5 + H_2O$. Man versetzt die k. wss. Lsg. des Laktons mit Brucin bis zur alkal. Rk., entfernt die Base mit Chlf. u. dampft die wss. Lsg. ein. Weiße Nadeln aus absol. A. vom F. 145°. Unl. in Essigäther, Ä., k. Chlf., wl. in absol. A. und w. Chlf. Auch mit Strychnin, Morphin etc. giebt die S. Salze. — Phenylhydrazid, $C_{11}H_{16}N_2O_4$, weiße Blättchen aus Essigäther. F. 169° (korr.). — Versuche zur Darst. des entsprechenden Methylerythrits blieben ohne Erfolg.

Abbau der Isosaccharinsäure (nach Verss. von **Adolf Meusser** u. **Arthur Franz**). Direkte Oxydation der S. mit Bleisuperoxyd, $KMnO_4$ oder H_2O_2, bei Ggw. von Ferrisalzen giebt nur wenig Zucker. Dagegen liefert das folgende Verf. gute Resultate: Man kocht Isosaccharinsäure eine Stunde mit Bleicarbonat, filtriert und giebt H_2O und Eisenacetatlsg. hinzu; nach kurzer Zeit beginnt CO_2-Entw. Man filtriert nach einigen Stunden und dampft bei 40° ein. Schließlich erhält man eine alkoholische Lösung, aus der man durch Eindampfen das *Pentantriolon* gewinnt. $[\alpha]_D^{20}$ = —6,36°; mit diazobenzolsulfonsaurem Na zeigt es keine Violettfärbung. Osazon, $C_{17}H_{20}N_4O_2$. Man versetzt die wss. Lsg. des Zuckers mit einer essigsauren Lsg. von Phenylhydrazin und läfst einige Tage stehen. Hellgelbe Nadeln (mit Krystallbenzol) aus Benzol vom F. 125°; unl. in Lg., sonst ll. Zeigt in alkoh. Lösung keine Drehung der Polarisationsebene. Benzylphenylhydrazon, $C_{18}H_{22}O_3N_2$, schwachgelb gefärbte Nadeln aus Bzl. und dann aus W. vom F. 124—126° (korr.), Zers. bei 200°, unl. in Lg. und k. W.; wl. in k. Bzl., sonst ll. In 5%ig. wss. Lsg. zeigt es keine Drehung. Die Ausbeute an Hydrazon ist sehr gering. — Durch Reduktion des Zuckers mit Natriumamalgam wurden zwei Pentaerythrite erhalten, deren Trennung indessen nicht möglich war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2360—70. 12/7. [21/6.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

René Locquin, *Neue Darstellungsmethode der α-substituierten β-Ketonsäureester.* Bei der Einw. von CH_3J auf die Na-Verb. des C-Butyrylacetylessigsäuremethylesters in methylalkoh. Lsg. erhielten BOUVEAULT u. BONGERT (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 165; C. **1901**. II. 464) an Stelle des erwarteten Methylbutyrylacetylessigsäuremethylesters dessen Spaltungsprod., den Methylbutyrylessigsäuremethylester, C_3H_7·

$CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2C_2H_5$. Diese Bildungsweise der α-substituierten Acidylessigester ist nun, wie Vf. gefunden hat, eine allgemein anwendbare. Die Einw. von Jodalkyl auf die Na-Verbb. der C-Acidylacetessigester verläuft in guter Ausbeute nach folgender Gleichung:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH(CO\cdot R)\cdot CO_2C_2H_5 + C_2H_5ONa + R'J = CH_3\cdot CO_2C_2H_5 + NaJ + R\cdot CO\cdot CH(R')\cdot CO_2C_2H_5,$$

dagegen tritt bei Anwendung von Bromalkyl eine Nebenrk.:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH(CO\cdot R)\cdot CO_2C_2H_5 + C_2H_5ONa + R'Br = R\cdot CO_2C_2H_5 + NaBr + CH_3\cdot CO\cdot CH(R')\cdot CO_2C_2H_5$$

ein, während die Chloralkyle im allgemeinen überhaupt nicht reagieren. — Durch Kondensation mit Hydrazinhydrat bilden diese β-Ketonsäureester meist gut krystallisierende, disubstituierte Pyrazolone. — Bei der Darst. der β-Ketonsäureester ist es vorteilhaft, den C-Acidylacetessigester mit dem Natriumalkoholat längere Zeit in der Kälte in Berührung zu lassen, bevor man das Jodalkyl hinzusetzt und das Gemisch mindestens 6 Stunden im Rohr auf 100—110° erhitzt.

C-Caproylacetylessigsäureäthylester wurde nach dem Verf. von BOUVEAULT und BONGERT aus Caproylchlorid und Natriumacetessigester dargestellt; Fl., Kp_{18}. 136°, D^0. 1,032; sein violettes, in W. unl. Cu-Salz schm. bei 53°. Bei der Einw. von Jodäthyl entsteht zu 75—80% *Äthylcaproylessigsäureäthylester*, Kp_{13}. 128—129°, D^4_0. 0,9325; das korrespondierende *3-Amyl-4-äthylpyrazolon*, Blättchen, l. in A., sl. in sd. Bzn., schm. bei 136°. — Die Einw. von C_2H_5Br auf C-Butyrylacetylessigsäureäthylester führt zu einem Gemisch von *Äthylacetylessigsäureäthylester* und *Äthylbutyrylessigsäureäthylester*, das durch Rektifikation nicht zu trennen ist. Letzteres gelingt bei den korrespondierenden Pyrazolonen, *3-Methyl-4-äthylpyrazolon*, Blättchen, F. 190°, l. in A., wl. in Ä., fast unl. in sd. Bzn., und *3-Propyl-4-äthylpyrazolon*, F. 145°, löslicher als das vorhergehende, durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. und Bzn. — Aus sekundärem Oktyljodid und C-Butyrylacetylessigsäureäthylester entsteht zu 45% *Caprylbutyrylessigsäureäthylester*, $C_3H_7\cdot CO\cdot CH(CO_2C_2H_5)\cdot CH(CH_3)[(CH_2)_5\cdot CH_3]$, Kp_{10}. 166°, D^4_0. 0,9347; das korrespondierende Pyrazolon, Fl., Kp_{20}. 270° unter teilweiser Zersetzung, bildet sich schwer. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 108—10. [15/7.*].) DÜSTERBEHN.

R. Kremann, *Verseifungsgeschwindigkeit von Monose- und Bioseacetaten.* Wie Vf. früher gefunden (vgl. Monatshefte f. Chemie **22**. 144. 375. 1037; C. **1901**. I. 1041. II. 194.), verhalten sich Acetochlorglucose und Acetochlorgalaktose (in äth. Lsg.) bei Behandlung mit $AgNO_3$ u. Na insofern verschieden, als bei der ersten Verb. das Chlor durch die Nitrogruppe ersetzt und die Tetracetylnitroverb. gebildet wird, während es bei der letzteren durch Hydroxyl ersetzt wird. Möglicherweise wird auch im letzteren Falle zunächst die Nitroverb. gebildet, diese aber durch geringe Mengen entstandener NaOH rasch verseift, während die entsprechende Glucoseverb. beständiger ist. Um diese Vermutung zu prüfen, hat Vf. zunächst die Verseifungsgeschwindigkeiten der isomeren *Pentacetylglucosen* und der *Pentacetylgalaktose* gemessen. Dabei zeigte sich, daſs der Geschwindigkeitskoeffizient *k*, nach der zweiten Reaktionsordnung berechnet, während der Versuches stark abnimmt, was nach dem Vf. darauf zurückzuführen ist, daſs die Verseifung der einzelnen Acetylgruppen mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgt; *Tetracetylgalaktose*, bei der die beweglichste Gruppe fehlt, giebt nahezu konstante Werte für *k* (Tetraacetylglucose lieſs sich nicht darstellen). Wie erwartet, war die Verseifungsgeschwindigkeit bei den Acetylverbb. der Glucose (sowohl den Pentacetaten wie der Tetracetylchlorverb.) kleiner als bei den entsprechenden Galaktoseverbb.; ein erheblicher Unterschied zwischen den isomeren Glucosepentacetaten wurde nicht beobachtet. — Entsprechend dem Unterschiede

zwischen Galaktose- und Glucoseverbb. wird auch *Oktacetyllaktose* rascher verseift als *Oktacetylmaltose*; die Geschwindigkeit des *Oktacetylrohrzuckers* liegt in der Mitte. *Tetracetylchlorgalaktose* wurde in erbsengroßen, rhombischen Krystallen erhalten. — *Oktacetyllaktose* und *Oktacetylmaltose* stellte Vf. folgendermaßen her: 10 g der betreffenden Biose wurden mit 5 g geschmolzenem Na-Acetat in 150 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert u. unter mehrfachem Umschwenken erhitzt, bis alles gel. war, worauf noch 15 Min. gekocht wurde. Das Prod. wurde einige Male mit A. eingedampft; die Krystalle wurden mit lauwarmem W. gewaschen. Durch Umkrystallisieren erhielt Vf. ein reines Laktoseacetat vom F. 98° u. ein Maltoseacetat vom F. 152°. — Das Saccharoseoktacetat wurde nach der Vorschrift von HERZFELD u. NIEDSCHLAG, bezw. KÖNIGS hergestellt. (Monatshefte f. Chemie 23. 479—88. 26/6. [13/3.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BÖTTGER.

Paul Dalle, *Über das Trimethylencarbinol*, $\begin{matrix}H_2C\\ |\\ H_2C\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2OH$, *und seine Derivate*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 21. 123—54. 15/7. — C. 1902. I. 913.) HENLE.

J. J. Blanksma und **P. C. E. Meerum Terwogt**, *Über einige Derivate des 1,3,4,6-Dichlordinitrobenzols*. Die Beweglichkeit der beiden Cl-Atome des 1,3,4,6-Dichlordinitrobenzols, auf welche schon NIETZKI und SCHEDLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1666; C. 97. II. 346) hingewiesen haben, ermöglicht es, von diesem Körper ausgehend weitere Derivate des m-Dinitrobenzols zu gewinnen. Mit $NaOC_2H_5$ liefert er *Dinitroresorcindiäthyläther*, $C_6H_2(NO_2)_2{}^{4,6}(OC_2H_5)_2{}^{1,3}$, eine von JACKSON u. WARREN (Amer. Chem. J. 13. 172; C. 91. I. 660) aus Tribromdinitrobenzol dargestellte Verb.; mit $NaOCH_3$ den von denselben Autoren gewonnenen *Dinitroresorcindimethyläther*, $C_6H_2(NO_2)_2{}^{4,6}(OCH_3)_2{}^{1,3}$, Krystalle (aus CH_3OH) vom F. 157°; mit alkoh. Methylaminlsg. *Dinitrodimethyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_2(NO_2)_2{}^{4,6}(NHCH_3)_2{}^{1,3}$, gelbe Krystalle, wl. in A. u. Eg., die bei 280° noch nicht schmelzen und beim Erwärmen mit HNO_3 (D. 1,52) in *Trinitro-m-phenylendimethyldinitramin*, $C_6H(NO_2)_3{}^{2,4,6}(NCH_3NO_2)_2{}^{1,3}$ (VAN ROMBURGH, Rec. trav. chim. Pays-Bas 7. 4; C. 88. 604), übergehen. — Der Dinitroresorcindimethyläther wird durch Erwärmen mit alkoh. NH_3 im Rohr in das von NIETZKI u. SCHEDLER (l. c.) beschriebene *Dinitrophenylendiamin*, $C_6H_2(NO_2)_2{}^{4,6}\cdot(NH_2)_2{}^{1,3}$, durch HCl in *4,6-Dinitroresorcin*, $C_6H_2(NO_2)_2{}^{4,6}(OH)_2{}^{1,3}$, verwandelt, gelbe Krystalle (aus A.) vom F. 215°. — Mit Alkali und Bromwasser behandelt, liefert letzteres *Monobromdinitroresorcin*, $C_6H(NO_2)_2{}^{4,6}(OH)_2{}^{1,3}Br^2$ (TYPKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 555), Krystalle (aus A.) vom F. 193°; mit HNO_2 rotbraune, aus A. umzukrystallisierende Krystalle, die sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen, unter heftiger Explosion zersetzen, in W., SS. und Alkalien ll., in A. wl. sind, eine $FeSO_4$-Lsg. grün färben und wahrscheinlich das *Dinitronitrosoresorcin* darstellen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 21. 286—91. 15/7. [Januar.] Amsterdam. Organ.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

J. J. Blanksma, *Über die Bromierung und Nitrierung einiger Derivate des Methyl- und Äthylanilins*. Zweck der Abhandlung ist, zu entscheiden, welchen Einfluß in Ortho-, Meta- u. Parastellung befindliche Atome oder Atomgruppen auf die Substitution des Methyl- und Äthylanilins ausüben. Durch Erhitzen von 1 Mol. *p-Chlornitrobenzol* in alkoh. Lsg. mit 2 Mol. 33%ig. Methylamin im Rohr erhält man das schon bekannte *p-Nitromethylanilin*, $C_6H_4(NO_2)(NHCH_3)$, gelbe Krystalle vom F. 151°. Löst man diesen Körper in Eg. u. fügt 1 Mol. Br hinzu, so resultiert *2-Brom-4-nitromethylanilin*, $C_6H_3(NHCH_3)^1Br^2(NO_2)^4$, gelbe Krystalle (aus Eg.), F. 118°, die, von neuem mit 1 Mol. Br behandelt, in *2,6-Dibrom-4-nitromethylanilin*, $C_6H_2(NHCH_3)^1Br_2{}^{2,6}(NO_2)^4$, übergehen; gelbe Flitter, F. 113°. Eine weitere Einführung von Br in das Molekül dieses Körpers gelingt nicht. — Durch HNO_3 vom

D. 1,52 wird p-Nitromethylanilin sofort in *Trinitrophenylmethylnitramin*, $C_6H_2(NO_2)_3^{2,4,6}(NCH_3NO_2)^1$ vom F. 127° umgewandelt; 2-Brom-4-nitromethylanilin löst sich in HNO_3 vom D. 1,52 zu *2-Brom-4,6-dinitrophenylmethylnitramin*, $C_6H_2Br^2(NO_2)_2^{4,6}\cdot(NCH_3NO_2)^1$, farblose Krystalle vom F. 125°, die auch durch Nitrieren von *2-Brom-4,6-dinitromethylanilin* zu gewinnen sind. 2,6-Dibrom-4-nitromethylanilin läßt sich gleichfalls nitrieren, es entsteht *2,6-Dibrom-4-nitrophenylmethylnitramin*, $C_6H_2Br_2^{2,6}\cdot(NO_2)^4(NCH_3NO_2)^1$, F. 84°. — Erhitzen von 1 Mol. p-Chlornitrobenzol mit 2 Mol. Äthylamin führt zu *p-Nitroäthylanilin* vom F. 96°. Durch HNO_3 wird diese Verb. in *Trinitrophenyläthylnitramin*, $C_6H_2(NO_2)_3^{2,4,6}(NC_2H_5NO_2)^1$, vom F. 96° umgewandelt; die Unters. der durch Einw. von Br entstehenden Derivate steht noch aus.

Das *o-Nitromethylanilin* wurde durch Erhitzen von 1 Mol. *o-Chlornitrobenzol* mit 2 Mol. Methylamin dargestellt, es bildet orangerote Krystalle vom F. 35°. In HNO_3 löst es sich zu dem oben genannten, bei 127° schm. Trinitrophenylmethylnitramin, mit Br reagiert es unter B. von *4-Brom-2-nitromethylanilin*, $C_6H_3(NHCH_3)^1\cdot Br^4(NO_2)^2$, orangerote Krystalle vom F. 101—102°, die auch durch Erwärmen von *p-Dibromnitrobenzol* mit Methylamin zu gewinnen und bereits von Bamberger und Stiegelmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1260; C. **97**. II. 105) beschrieben sind. Von neuem mit Br behandelt, verwandelt sich das 4-Brom-2-nitromethylanilin in *2,4-Dibrom-6-nitromethylanilin*, $C_6H_2(NHCH_3)^1Br_2^{2,4}(NO_2)^6$, F. 100°. — Durch HNO_3 wird 4-Brom-2-nitromethylanilin in *4-Brom-2,6-dinitrophenylmethylnitramin*, $C_6H_2\cdot Br^4(NO_2)_2^{2,6}(NCH_3NO_2)^1$, F. 110°, und 2,4-Dibrom-6-nitromethylanilin in *2,4-Dibrom-6-nitrophenylmethylnitramin*, $C_6H_2Br_2^{2,4}(NO_2)^6(NCH_3NO_2)^1$, F. 90°, übergeführt. — Die Äthylverbb. sind in analoger Weise zu erhalten; das *4-Brom-2-nitroäthylanilin*, $C_6H_3(NHC_2H_5)^1Br^4(NO_2)^2$ (aus p-Dibromnitrobenzol u. Äthylamin), bildet orangerote Krystalle, F. 91°, die durch HNO_3 in *4-Brom-2,6-dinitrophenyläthylnitramin*, $C_6H_2\cdot Br^4(NO_2)_2^{2,6}(NHC_2H_5NO_2)^1$, vom F. 85° umgewandelt werden. — Das durch Erhitzen von *p-Dichlornitrobenzol* mit Methylamin zu gewinnende *4-Chlor-2-nitromethylanilin*, $C_6H_3(NHCH_3)^1Cl^4(NO_2)^2$ (orangegelbe Krystalle vom F. 108°, Bamberger u. Stingelin, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1261; C. **97**. II. 105), liefert mit Salpetersäure *4-Chlor-2,6-dinitrophenylmethylnitramin*, $C_6H_2Cl^4(NO_2)_2^{2,6}(NCH_3NO_2)^1$, F. 100°; das aus p-Dichlornitrobenzol und Äthylamin entstehende *4-Chlor-2-nitroäthylanilin*, $C_6H_3\cdot(NHC_2H_5)^1Cl^4(NO_2)^2$, F. 93°, liefert *4-Chlor-2,6-dinitrophenyläthylnitramin*, $C_6H_2Cl^4\cdot(NO_2)_2^{2,6}(NC_2H_5NO_2)^1$, F. 76°. — Löst man 1 Mol. *1,2,4,6-Oxyäthyldinitrobenzonitril* in A. u. fügt 1 Mol. Methylamin hinzu, so entsteht *2,4,6,1-Dinitrocyanmethylanilin*, $C_6H_2(NO_2)_2^{2,4}(CN)^6(NHCH_3)^1$, gelbe Krystalle (aus A.) vom F. 161°; das in derselben Weise aus Äthylamin zu gewinnende *2,4,6,1-Dinitrocyanäthylanilin*, $C_6H_2(NO_2)_2^{2,4}\cdot(CN)^6(NHC_2H_5)^1$, bildet gleichfalls gelbe Krystalle vom F. 121°. Durch HNO_3 werden die beiden letztgenannten Verbb. in die entsprechenden farblosen Nitramine übergeführt, das *Dinitrocyanphenylmethylnitramin*, $C_6H_2(NO_2)_2^{2,4}(CN)^6(NCH_3NO_2)^1$, schm. bei 112°, das *Dinitrocyanphenyläthylnitramin*, $C_6H_2(NO_2)_2^{2,4}(CN)^6(NC_2H_5NO_2)^1$, bei 89°. — Löst man *2-Chlor-5-nitrobenzoësäure* in A. und erwärmt mit Methylamin, so resultiert *5-Nitro-2-methylaminobenzoësäure*, $C_6H_3(NO_2)^5(NHCH_3)^2(CO_2H)^1$, F. 259° (Thieme, J. pr. Chem. [2] **43**. 471; C. **91**. II. 27), welche durch Br (in Eisessiglsg.) in *4-Nitro-2,6-dibrommethylanilin*, $C_6H_2(NO_2)^4Br_2^{2,6}(NHCH_3)^1$, F. 113°, und durch HNO_3 in das schon mehrfach erwähnte Trinitrophenylmethylnitramin vom F. 127° verwandelt wird. — Auch beim Nitrieren vom *p-Methylamidobenzoësäure* entsteht Trinitrophenylmethylnitramin.

Behandelt man *1,3,4-Chlordinitrobenzol* in alkoh. Lsg. mit Methylamin, so entsteht *3-Chlor-6-nitromethylanilin*, $C_6H_3Cl^3(NO_2)^6(NHCH_3)^1$, orangerote Krystalle vom F. 106°, wahrscheinlich identisch mit dem von Stoermer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2532; C. **98**. II. 1095) beschriebenen Chlornitromethylanilin. Durch Nitrieren wird der Körper in *1,2,4,6,3-Chlortrinitrophenylmethylnitramin*, $C_6HCl^3(NO_2)_3^{2,4,6}(NCH_3NO_2)^1$,

übergeführt, gelbe Krystalle (aus Chlf.), F. 119°, die, in alkoh. Lsg. mit 2 Mol. Methylamin behandelt, *Methylamidotrinitrophenylmethylnitramin*, $C_6H(NHCH_3)^1\cdot(NO_2)_3^{2,4,6}(NCH_3NO_2)^3$, vom F. 190° ergeben. HNO_3 verwandelt letztgenannte Verb. in *Trinitro-m-phenylendimethyldinitramin*, $C_6H(NCH_3NO_2)_2^{1,3}(NO_2)_3^{2,4,6}$ (VAN ROMBURGH, Rec. trav. chim. Pays-Bas 7. 4; C. 88. 604), vom F. 203°. — Erhitzt man m-Bromnitrobenzol mit HNO_3 und H_2SO_4, so resultiert *1,3,4-Bromdinitrobenzol*, $C_6H_3Br^1(NO_2)_2^{3,4}$, dessen in 3 befindliche NO_2-Gruppe leicht durch $NHCH_3$, NHC_2H_5, NHC_6H_5 etc. zu ersetzen ist. *5-Brom-2-nitromethylanilin*, $C_6H_3Br^5(NO_2)^2(NHCH_3)^1$ (aus 1 Mol. Bromdinitrobenzol u. 2 Mol. Methylamin in A.), bildet orangerote Krystalle vom F. 115°; *5-Brom-2-nitroäthylanilin*, $C_6H_3Br^5(NO_2)^2(NHC_2H_5)^1$ (aus Bromdinitrobenzol u. Äthylamin), schm. bei 90°; *5-Brom-2-nitrodiphenylamin*, $C_6H_3Br^5\cdot(NO_2)^2(NHC_6H_5)^1$ (aus 1 Mol. Bromdinitrobenzol u. 3 Mol. Anilin), bildet gelbbraune Krystalle (aus A.) vom F. 116°. — Durch Auflösen von 5-Brom-2-nitromethylanilin in HNO_3 erhält man *3,2,4,6,1-Bromtrinitrophenylmethylnitramin*, $C_6HBr^3(NO_2)_3^{2,4,6}\cdot(NCH_3NO_2)^1$, farblose Krystalle (aus Chlf.) vom F. 127°, die durch Methylamin in das bereits erwähnte Methylamidotrinitrophenylmethylnitramin vom F. 190° übergeführt werden.

Aus den vorstehend beschriebenen Verss. ergiebt sich, daſs bei der Bromierung der Derivate des Methyl- u. Äthylanilins stets die freien Ortho- und Parastellungen durch Br besetzt werden, daſs Nitrogruppen gleichfalls die unbesetzten Ortho- und Parastellungen einnehmen, und gleichzeitig eine Nitrogruppe in die Seitenkette eintritt, daſs zur $NHCH_3$-Gruppe ortho- oder paraständiges Carboxyl durch Br u. NO_2 verdrängt wird, und daſs durch Cl, Br, NO_2 oder CH_3 besetzte Metastellungen kein Hindernis für den Eintritt von Ortho- u. Parasubstituenten darstellen. Weiter zeigen die angeführten Verss. von neuem die Leichtigkeit, mit welcher Derivate des Anilins und Phenols chloriert, bromiert u. nitriert werden im Gegensatz zu denjenigen Benzolderivaten, welche keine NH_2- oder OH-Gruppe enthalten, eine Erscheinung, welche sich erklären läſst, wenn man annimmt, daſs beim Phenol u. Anilin, bezw. ihren Abkömmlingen zunächst der H der OH-, bezw. NH_2-Gruppe substituiert wird, und daſs dann eine Molekularverschiebung unter Wanderung des Substituenten in den Benzolkern stattfindet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 269—85. 15/7. [April.] Amsterdam. Org.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Theodor Posner, *Zur Kenntnis der Disulfone.* XI. *Über den Einfluſs von Kernsubstituenten auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Aldehyde und Ketone.* Der Einfluſs von Substituenten im Ketonmolekül auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonylsauerstoffs gegen Merkaptane ist vom Vf. verschiedentlich studiert worden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2801; **33**. 2983; **34**. 1395. 2643; **35**. 493. 799; C. **99**. II. 1055; **1900**. II. 1208; **1901**. II. 214. 994; **1902**. I. 635. 754); in allen Fällen aber handelte es sich um Substituenten in einer aliphatischen Gruppe. Es wurde daher nun untersucht, inwieweit in einen aromatischen Kern eingetretene Substituenten die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe zu beeinflussen vermögen, u. zu diesem Zweck das Verhalten von Substitutionsprodd. des Aceto- u. Benzophenons, sowie der besonders starken Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe wegen auch von substituierten Benzaldehyden gegen Merkaptane studiert, und zwar wurden mehrere Merkaptane von verschiedener Reaktionsfähigkeit angewandt u. die stufenweise Abnahme der letzteren vom Äthyl- über Benzyl- u. Amyl- zum Phenylmerkaptan auch im vorliegenden Fall bestätigt gefunden. — Die Kondensation von Benzophenon u. Acetophenon mit den Merkaptanen wurde ebenfalls versucht, lieferte aber, abgesehen von dem schon früher untersuchten Äthylsulfhydrat, nur noch mit Benzylsulfhydrat positive Ergebnisse.

Die Resultate der Arbeit zeigten, daſs im aromatischen Kern befindliche Hydr-

oxyl- und Amidogruppen dem gleichzeitig an den Kern gebundenen Keton- oder Aldehydcarbonyl gänzlich die Fähigkeit zur Sulfonalbildung nehmen. Auch Acetylierung der Hydroxylgruppe ändert daran nichts, u. die Stellung der Substituenten im Kern ist völlig gleichgültig. Bei den Nitrosubstitutionsderivaten dagegen zeigte sich eine interessante Gesetzmäfsigkeit. Denn während eine o-Nitrogruppe die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe ganz aufhebt und auf diejenige des Aldehydcarbonyls wenigstens stark hemmend wirkt, verstärken Nitrogruppen in m- oder p-Stellung die Fähigkeit zur Sulfonalbildung. In den entstehenden Nitrosulfonalen aber übt die Disulfongruppe auf die Nitrogruppe einen Einflufs insofern aus, als eine Reduktion zu den entsprechenden Amidoverbb. nur äufserst schwer oder gar nicht von statten geht. Nur im Falle des m-Nitroacetophenons und m-Nitrobenzophenons konnten die Amidosulfonale erhalten werden.

Experimenteller Teil. 1. Nichtsubstituierte aromatische Ketone. Beim Versetzen der Lsg. von Benzophenon in wenig Eg. mit 2 Mol. Benzylmerkaptan, Sättigen der Mischung mit HCl-Gas und Stehenlassen über Chlorzink entsteht *Benzophenonbenzylmerkaptol (Diphenyldithiobenzylmethan)*, $C_{27}H_{24}S_2 = C_6H_5 \cdot C(SC_7H_7)_2 \cdot C_6H_5$, weifse Nadeln aus h. A., F. 144°, wl. in W., zl. in Chlf. u. CCl_4. — Bei Oxydation der Verb. in CCl_4-Lsg. mit $KMnO_4$ unter H_2SO_4-Zusatz erhält man *Benzophenondibenzylsulfon (Diphenyldibenzylsulfonmethan)*, $C_{27}H_{24}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot C(SO_2C_7H_7)_2 \cdot C_6H_5$, weifses, krystallinisches Pulver aus A., F. 204—208°. — Aus Acetophenon u. Benzylmerkaptan entsteht analog ein öliges Merkaptol u. daraus bei der Oxydation *Acetophenondibenzylsulfon (α-Phenyl-α,α-dibenzylsulfonäthan)*, $C_{22}H_{22}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot C(SO_2C_7H_7)_2 \cdot CH_3$, schwach gelbliche Blättchen aus A., F. 131 bis 133°, swl. in W., zl. in h. A. Weder mit Amyl-, noch mit Phenylmerkaptan gelang es, Disulfone des Aceto- oder Benzophenons zu erhalten.

2. Über den Einflufs verschiedener Substituenten im aromatischen Kern. A. Einflufs der Nitrogruppe. Durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Äthylmerkaptan und Oxydation des entstehenden öligen Merkaptols entsteht *o-Nitrobenzaldehyddiäthylsulfon (o-Nitrophenyldiäthylsulfonmethan)*, $C_{11}H_{15} \cdot O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2C_2H_5)_2$, farblose, glänzende Nadeln aus A., F. 138°. — Analog wurden erhalten *o-Nitrobenzaldehyddibenzylsulfon (o-Nitrophenyldibenzylsulfonmethan)*, $C_{21}H_{19}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2C_7H_7)_2$, weifse Plättchen aus absol. A., F. 188—190°, zl. in h. A., swl. in W. — *o-Nitrobenzaldehyddiphenylsulfon (o-Nitrophenyldiphenylsulfonmethan)*, $C_{19}H_{15}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2C_6H_5)_2$, dünne Platten aus A., F. 158—160°, zl. in A. Ein Amyldisulfon des o-Nitrobenzaldehyds konnte dagegen nicht erhalten werden. — m-Nitrobenzaldehyd und p-Nitrobenzaldehyd kondensieren sich leicht mit allen angewandten Merkaptanen. *m-Nitrobenzaldehyddiäthylsulfon (m-Nitrophenyldiäthylsulfonmethan)*, $C_{11}H_{15}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2C_2H_5)_2$, weifse, krystallinische Flocken aus verd. A., F. 164°. — *m-Nitrobenzaldehydbenzylmerkaptal (m-Nitrophenyldithiobenzylmethan)*, $C_{21}H_{19}O_2S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(SC_7H_7)_2$, farblose Krystalle aus viel A., F. 56°, liefert bei der Oxydation *m-Nitrobenzaldehyddibenzylsulfon (m-Nitrophenyldibenzylsulfonmethan)*, $C_{21}H_{19} \cdot O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2C_7H_7)_2$, weifses Krystallpulver aus A., F. 194°, unl. in W. — *m-Nitrobenzaldehyddiamylsulfon (m-Nitrophenyldiamylsulfonmethan)*, $C_{17}H_{27} \cdot O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2C_5H_{11})_2$, weifse Blättchen aus A., F. 120—122°, unl. in W. — *m-Nitrobenzaldehyddiphenylsulfon (m-Nitrophenyldiphenylsulfonmethan)*, $C_{19}H_{15}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2C_6H_5)_2$, Krystalle aus A., F. 176°, unl. in W. — *p-Nitrobenzaldehyddiäthylsulfon (p-Nitrophenyldiäthylsulfonmethan)*, $C_{11}H_{15}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2C_2H_5)_2$, weifses, krystallinisches Pulver aus absol. A., F. 172°, unl. in W. — *p-Nitrobenzaldehydbenzylmerkaptal (p-Nitrophenyldithiobenzylmethan)*, $C_{21}H_{19}O_2S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(SC_7H_7)_2$, farblose Nadeln oder Blättchen aus viel A., F. 72—74°, liefert bei der Oxydation *p-Nitrobenzaldehyddibenzylsulfon (p-Nitrophenyl-*

dibenzylsulfonmethan), $C_{21}H_{19}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2C_7H_7)_2$, gelbliches Krystallpulver aus Eg., F. 244°, unl. in W., wl. in h. A., sl. in Eg. — *p-Nitrobenzaldehyddiamylsulfon (p-Nitrophenyldiamylsulfonmethan)*, $C_{17}H_{27}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2C_5H_{11})_2$, weiſse Blättchen aus A., F. 108—110°, sl. in A., unl. in k. W. — *p-Nitrobenzaldehyddiphenylsulfon (p-Nitrophenyldiphenylsulfonmethan)*, $C_{19}H_{15}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2C_6H_5)_2$, farblose Nadeln aus absol. A., F. 210—212°, unl. in W.

o-Nitroacetophenon lieferte mit keinem der Merkaptane ein Kondensationsprod., leicht dagegen konnten solche mit m- und p-Nitroacetophenon erhalten werden. *m-Nitroacetophenondiäthylsulfon (α,α,α,m-Nitrophenyldiäthylsulfonäthan)*, $C_{12}H_{17}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_3$, weiſse, glänzende Blättchen aus A., F. 140—142°. — *m-Nitroacetophenonbenzylmerkaptol (α,α,α,m-Nitrophenyldithiobenzyläthan)*, $C_{22}H_{21}O_2S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(SC_7H_7)_2 \cdot CH_3$, weiſse, körnige Krystalle aus A., F. 82—84°, fast unl. in h. W., ll. in A., Eg., Chlf. Bei der Oxydation entsteht *m-Nitroacetophenondibenzylsulfon (α,α,α,m-Nitrophenyldibenzylsulfonäthan)*, $C_{22}H_{21}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(SO_2 \cdot C_7H_7)_2 \cdot CH_3$, weiſses Krystallpulver aus Eg., F. 128 bis 130°, unl. in W., zl. in Eg., wl. in h. A. — *m-Nitroacetophenondiamylsulfon (α,α,α,m-Nitrophenyldiamylsulfonäthan)*, $C_{18}H_{29}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(SO_2C_5H_{11})_2 \cdot CH_3$, farblose Nadeln aus A., F. 130—133°, ll. in Eg., Chlf., Bzl., zl. in A., unl. in W. — *m-Nitroacetophenondiphenylsulfon (α,α,α,m-Nitrophenyldiphenylsulfonäthan)*, $C_{20}H_{17}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(SO_2C_6H_5)_2 \cdot CH_3$, Nadeln aus A., F. 160—163°. — *p-Nitroacetophenondiäthylsulfon (α,α,α,p-Nitrophenyldiäthylsulfonäthan)*, $C_{12}H_{17}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3$, schwach gelbliche Blättchen aus h. A., F. 108—110°.

Während aus o-Nitrobenzophenon überhaupt keine Sulfone erhalten werden konnten, gelang bei m- u. p-Nitrobenzophenon die Kondensation nur mit Äthyl- u. Benzylmerkaptan. *m-Nitrobenzophenondiäthylsulfon (Phenyl-m-nitrophenyldiäthylsulfonmethan)*, $C_{17}H_{19}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$, kann nur schwierig durch Krystallisation aus A. von zurückgebildetem Nitrobenzophenon getrennt werden; Krystallpulver, F. 175°, zwl. in h. A. — *m-Nitrobenzophenondibenzylsulfon (Phenyl-m-nitrophenyldibenzylsulfonmethan)*, $C_{27}H_{23}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(SO_2C_7H_7)_2 \cdot C_6H_5$, weiſses Pulver aus A., F. 184—186°, unl. in W. — *p-Nitrobenzophenondiäthylsulfon (Phenyl-p-nitrophenyldiäthylsulfonmethan)*, $C_{17}H_{19}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$, hellgelbes, schwierig zu reinigendes Pulver, F. 193,5°. — *p-Nitrobenzophenondibenzylsulfon (Phenyl-p-nitrophenyldibenzylsulfonmethan)*, $C_{27}H_{23}O_6S_2N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(SO_2C_7H_7)_2 \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln aus A., F. 204°.

B. Einfluſs der Hydroxylgruppe. Verss., die drei Oxybenzaldehyde, sowie deren Acetylverbb. mit Merkaptanen zu kondensieren, lieferten völlig negative Resultate.

C. Einfluſs der Amidogruppe. Auch die drei Amidobenzaldehyde, die drei Amidobenzophenone und die drei Amidoacetophenone vermögen sich nicht mit Merkaptanen zu kondensieren. Bei den Verss. mit m- u. p-Amidobenzophenon wurden aber schwefelfreie krystallinische Verbb. erhalten, welche sich als die durch einfache Oxydation der Amidoketone entstandenen Azoverbb. erwiesen. Sie konnten direkt aus den Amidoketonen durch Einw. von $KMnO_4$ auf die Lsg. in Eg. in der Kälte dargestellt werden. *m-Azobenzophenon (Di-m-benzoylazobenzol)*, $C_{26}H_{18}O_2N_2$ (I.), gelbbraune Blättchen aus A., F. 141—142°, unl. in W., swl. in h. A.,

I.

II.

leichter l. in Eg. — *p-Azobenzophenon (Di-p-benzoylazobenzol)*, $C_{26}H_{18}O_2N_2$ (II.), rote, stark silberglänzende Blättchen aus Eg., F. 217° zu tiefroter Fl., unl. in W., swl. in h. A., zl. in h. Eg.

3. **Über das Verhalten der Nitrodisulfone gegen Reduktionsmittel.** Die Reduktion der o- und p-Nitrodisulfone gelang nicht, doch konnten aus einigen m-Nitrodisulfonen die entsprechenden Amidoverbb., wenn auch in schlechter Ausbeute, erhalten werden. So ließen sich das Äthyl-, Benzyl- und Phenyldisulfon des m-Nitroacetophenons und ebenso das Äthyldisulfon des m-Nitrobenzophenons leicht reduzieren; m-Nitrobenzaldehyddiäthylsulfon und m-Nitrobenzophenondibenzylsulfon wurden dagegen gar nicht angegriffen und m-Nitroacetophenondiamylsulfon in eine schmierige M. verwandelt. Die Reduktion wurde so ausgeführt, daſs das fein gepulverte Nitroprod. in eine h. Lsg. der berechneten Menge (3 Mol.-Gew.) Zinnchlorür in der zehnfachen Menge konz. HCl eingetragen u. gekocht wurde, bis alles in Lsg. gegangen war. Die Fl. wurde stark verd., in kleinen Mengen unter Kühlung mit konz. NaOH alkal. gemacht u. ausgeäthert. Der nach Verdampfen des Ä. bleibende Rückstand wurde in wenig HCl gel. u. aus der Lsg. durch NaOH die Base gefällt. *m-Amidoacetophenondiäthylsulfon (α,α,α,m-Amidophenyldiäthylsulfonäthan)*, $C_{12}H_{19}\cdot O_4S_2N = NH_2\cdot C_6H_4\cdot C(SO_2C_2H_5)_2\cdot CH_3$, schwach gelbliche Krystalle aus A., F. 136 bis 138°, zwl. in W., all. in verd. HCl; wird aus der Lsg. durch Alkalien unverändert gefällt. — *m-Amidoacetophenondibenzylsulfon (α,α,α,m-Amidophenyldibenzylsulfonäthan)*, $C_{22}H_{23}O_4S_2N = NH_2\cdot C_6H_4\cdot C(SO_2C_7H_7)_2\cdot CH_3$, gelbes, sandartiges Pulver aus A., F. 180—182°, unl. in W., ll. in A. und SS. — *m-Amidoacetophenondiphenylsulfon (α,α,α,m-Amidophenyldiphenylsulfonäthan)*, $C_{20}H_{19}O_4S_2N = NH_2\cdot C_6H_4\cdot C(SO_2C_6H_5)_2\cdot CH_3$, gelbes, sandiges Pulver aus A., F. 158—160°, wl. in W., ll. in A. und SS. — *m-Amidobenzophenondiäthylsulfon (m-Amidophenylphenyldiäthylsulfonmethan)*, $C_{17}H_{21}O_4S_2N = NH_2\cdot C_6H_4\cdot C(SO_2C_2H_5)_2\cdot C_6H_5$, fast weiſses, krystallinisches Pulver aus A., F. 183—184°. Chlorhydrat, seidige Nadeln, F. 201°, zwl. in k. verd. HCl.

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde zum Teil von E. **Luehder** ausgeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2343—54. 12/7. [Juni.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)

FAHRENHORST.

J. J. **Blanksma**, *Über das Tetranitrophenol, Pentanitrophenol und Pentanitrophenylnitramin.* Die nachstehend beschriebenen Unterss. wurden ausgeführt, um die Frage zu entscheiden, ob die Ggw. von Metasubstituenten im Phenol oder Anilin auf die Substituierbarkeit der paraständigen H-Atome von Einfluſs ist oder nicht; es hat sich gezeigt, daſs zur OH-, bezw. NH_2-Gruppe in Metastellung befindliche Nitrogruppen den Eintritt weiterer Substituenten in das Molekül in keiner Weise beeinträchtigen. Behandelt man in Alkalilauge gelöstes *1,3,5-Dinitrophenol* mit Bromwasser, so resultiert das schon von JACKSON und WARREN (Amer. Chem. J. **16**. 29; C. **94**. I. 495) beschriebene *Tribromdinitrophenol*, $C_6HO_5N_2Br_3$, Krystalle (aus A.) vom F. 194°. — In HCl gelöstes *1,3,5-Dinitranilin* liefert, mit Bromwasser versetzt, *Tribromdinitranilin*, $C_6H_2O_4N_3Br_3$, gelbe Krystalle (aus A.) vom F. 230°. — Durch Einleiten von Chlor in eine salzsaure Lsg. von 1,3,5-Dinitranilin erhält man *Trichlordinitranilin*, $C_6H_2O_4N_3Cl_3$, gelbe Krystalle (aus A.) vom F. 162°.

Nitrieren von *m-Nitrophenol* ergiebt *2,3,4,6,1-Tetranitrophenol*, $C_6H_2O_9N_4$, hellgelbe Krystalle (aus Chlf.) vom F. 140°, die sich bei höherer Temperatur allmählich unter Gasentw. zers. Die zum Hydroxyl metaständige NO_2-Gruppe ist beweglich; Kochen mit H_2O führt unter Entw. von HNO_2 zur B. von *Styphninsäure (Trinitroresorcin)*, welche auch beim Erhitzen von *3,2,4,6,1-Chlortrinitrophenol* (vgl. nachstehendes Referat) mit Sodalsg. entsteht. — Läſst man auf Tetranitrophenol $NaOCH_3$ oder $NaOC_2H_5$ einwirken, so wird die metaständige Nitrogruppe durch OCH_3, bezw. durch OC_2H_5 ersetzt, die resultierenden Äther, der *Monomethyl-* und der *Monoäthyltrinitroresorcinäther*, konnten zwar nicht in reinem Zustande isoliert werden, doch wurden die entsprechenden Strychninsalze, $C_{21}H_{22}O_2N_2\cdot C_7H_5O_8N_3$ und $C_{21}H_{22}O_2N_2\cdot C_8H_7O_8N_3$,

dargestellt, welche sich beide bei 230—240°, ohne zu schmelzen, schwarz färben. — Mit alkoh. NH_3 reagiert Tetranitrophenol, ebenso wie m-Chlortrinitrophenol, unter B. von *2,4,6,3,1-Trinitramidophenol*, $C_6H_4O_7N_4$, F. 218° (unter Zers.), dessen NH_4-Salz, $NH_4 \cdot C_6H_3O_7N_4$, sich bei ca. 240° zers. Durch Erhitzen mit Alkalien wird Trinitramidophenol unter Entw. von NH_3 in Trinitroresorcin übergeführt. — Mit Methylamin reagieren Tetranitrophenol und Chlortrinitrophenol gleichfalls, es entsteht in beiden Fällen *3,2,4,6,1-Methylamidotrinitrophenol*, $C_6H(NHCH_3)(NO_2)_3(OH)$, gelbe Krystalle vom F. 156°. — Methylaminsalz, $CH_5N \cdot C_7H_6O_7N_4$, gelbe Nadeln (aus A.) vom F. 215° unter Zers. Salpetersäure verwandelt das Methylamidotrinitrophenol in das bereits von VAN ROMBURGH (Rec. trav. chim. Pays-Bas **8**. 276; C. **89**. II. 365) dargestellte *Trinitromethylnitramidophenol*, $C_7H_5O_9N_5$, farblose Krystalle vom F. 187° unter Zers. — Aus Äthylamin und Tetranitrophenol, bezw. Chlortrinitrophenol entsteht *3,2,4,6,1-Äthylamidotrinitrophenol*, F. 115°, welches durch HNO_3 in *Trinitroäthylnitramidophenol* vom F. 106° unter Zers. umgewandelt wird; Anilin ergiebt *Anilidotrinitrophenol*, $C_6H(NHC_6H_5)(NO_2)_3(OH)$, gelbe Krystalle (aus Eg.), F. 165°.

Durch Nitrieren von 1,3,5-Dinitrophenol erhält man *Pentanitrophenol*, $C_6HO_{11}N_5$, gelbe Krystalle (aus Chlf.), F. 190° unter Zers., welches zwei bewegliche NO_2-Gruppen (3 und 5) enthält. Durch Kochen mit H_2O wird dasselbe in *Trinitrophloroglucin*, $C_6(NO_2)_3(OH)_3 + 2H_2O$, verwandelt, letzteres bildet farblose Krystalle, die bei 105° wasserfrei werden und dann bei 187° unter Zers. schmelzen. Auch beim Erhitzen von 1,3,5-Dinitrophenol mit HNO_3 vom D. 1,45 entsteht Trinitrophloroglucin, indem das intermediär gebildete Pentanitrophenol durch das in der Salpetersäure enthaltene W. zers. wird. — $NaOC_2H_5$ substituiert die Nitrogruppen 3 und 5 des Pentanitrophenols durch OC_2H_5, der derart zu gewinnende *Diäthyläther des Trinitrophloroglucins*, $C_{10}H_{11}O_7N_3$, schm. bei 89°, der in derselben Weise aus $NaOCH_3$ dargestellte *Trinitrophloroglucindimethyläther* bei 77°. — Durch alkoh. NH_3 wird Pentanitrophenol in *3,5,2,4,6,1-Diamidotrinitrophenol*, $C_6H_5O_7N_5$, übergeführt, gelbe Krystalle (aus Eg.), die sich bei 270° zers.; Anilin liefert *3,5,2,4,6,1-Dianilidotrinitrophenol*, $C_{18}H_{13}O_7N_5$, orangerote Nadeln vom F. 200° unter Zers. — Während die Derivate des Tetranitrophenols mit KCN unter B. einer tiefroten Lsg. in Rk. treten, vermögen die Derivate des Pentanitrophenols, die kein verfügbares H-Atom mehr besitzen, mit KCN nicht zu reagieren; mit Alkaloiden liefern sowohl die Abkömmlinge des Tetranitrophenols, wie die des Pentanitrophenols gelbe Ndd.

Durch Nitrieren von *m-Nitromonomethylanilin* ist das von VAN ROMBURGH (Rec. trav. chim. Pays-Bas **8**. 274; C. **89**. II. 365) auf anderem Wege erhaltene *Tetranitrophenylmethylnitramin*, $C_6H(NO_2)_4(NCH_3NO_2)$, zu gewinnen, farblose Krystalle vom F. 145°, welche durch Kochen mit W. in das oben beschriebene Trinitromethylnitramidophenol übergeführt werden. — Ein durch Erwärmen von 1,3,5-Dinitranilin mit CH_3J im Rohr bereitetes Gemisch von Dinitromono- und Dinitrodimethylanilin liefert beim Nitrieren *Pentanitrophenylmethylnitramin*, $C_6(NO_2)_5(NCH_3NO_2)$, fast farblose Krystalle (aus Chlf.), die bei 132° unter Gasentw. schmelzen und beim Erhitzen auf einem Pt-Plättchen detonieren. Durch sd. W. wird die Verb. in ein 2 OH-Gruppen enthaltendes Phenol umgewandelt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 254—68. 15/7. [März.] Amsterdam. Org.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

S. Tijmstra, *Über m-Chlor- und m-Bromtrinitrophenol (m-Chlor- und m-Brompikrinsäure).* m-Chlor- und m-Bromphenol werden durch ein Gemisch von HNO_3 (D. 1,52) und konz. H_2SO_4 in Trinitroderivate übergeführt, welche sich mit CH_3ONa unter B. von NaCl, bezw. NaBr umsetzen; die unter denselben Umständen aus o- und p-Chlor- oder Bromphenol gebildeten Dinitroderivate geben diese Rk. nicht. Das *m-Chlortrinitrophenol*, $C_6H_2O_7N_3Cl$, bildet gelbe Krystalle (aus Eg.) vom F. 119°;

das *m-Bromtrinitrophenol*, $C_6H_2O_7N_3Br$, ist ein gelber Körper vom F. 144°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 292—93. 15/7. [März.] Amsterdam. Org.-chem. Univ.-Lab.)

HENLE.

H. Walbaum und **O. Hüthig**, *Über das Ceylonzimmtöl.* — Vff. haben eine Anzahl neuer Verbb. im Ceylonzimmtöl aufgefunden, worüber bereits berichtet wurde (vergl. SCHIMMEL & Co., Aprilbericht **1902**; C. **1902**. I. 1058). Das in dem Öle nachgewiesene Pinen hatte D^{15}. 0,8695, α_D—15°10′. Das Phellandren gab ein Nitrit $C_{10}H_{16}N_2O_3$, vom F. 104°, $[\alpha]_D$ + 11°39′, welches mit dem einen von SCHREINER (Pharmaceut Archives **4**. 90; C. **1901**. II. 544) aus Eucalyptusöl darg. identisch zu sein scheint. Das im Öle aufgefundene Linalool hatte Kp. 195—200°, D^{15}. 0,8772, α —8°32′. Das Caryophyllen wurde durch Überführung in Caryophyllenalkohol charakterisiert. Die Isolierung der Aldehyde und des Ketons aus den einzelnen Fraktionen des Ceylonzimmtölvorlaufs (l. c.) erfolgte z. Teil mittels Natriumdisulfitlsg., die Trennung der KW-stoffe und des Linalools hauptsächlich durch Fraktionieren. — Aufser den erhaltenen Verbb. enthält das Ceylonzimmtöl noch andere charakteristische Körper, deren Isolierung beabsichtigt wird. — Zum *Nachweis geringer Mengen von Linalool* in Ggw. von ähnlich sd. AA., wie Benzylalkohol, etc. kann man bisweilen dessen Eigenschaft, mit konz. Ameisensäure W. abzuspalten und Terpene zu bilden, benutzen. Auch verschiedene Sesquiterpenalkohole spalten mit Ameisensäure W. ab. — (J. pr. Chem. **66**. 47—58. 28/6. [3/5.] Miltitz. Lab. v. SCHIMMEL & Co.)

V. SODEN.

M. Gomberg, *Über Triphenylmethyl. Ein Beitrag zur Kenntnis der Carboniumsalze.* (V. Mitteilung.) Im Anschlufs an die Arbeit von v. BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1189; C. **1902**. I. 1004) veröffentlicht Vf. seine in derselben Richtung ausgeführten Verss. Die Resultate stimmen mit denen v. BAEYER's und VILLIGER's überein.

Molekulargewicht des Triphenylchlormethans. Vf. führte, um einen eventuellen Dissociationszustand des Körpers in organischen Solvenzien nachzuweisen, Molekulargewichtsbestimmungen in Bzl. aus. Die Resultate gaben keinen Anhaltspunkt für einen solchen Zustand; sie stimmen mit der berechneten Zahl gut überein; die nach der Siedepunktsmethode erhaltenen Zahlen lassen dagegen auf eine Association des Moleküls schliefsen.

Obgleich diese Ergebnisse keine Andeutung für ionenartige Dissociation des Triphenylchlormethans gaben, so zeigt letzteres doch eine Reihe von Eigenschaften, die für seinen salzartigen Charakter sprechen, so in erster Linie die Fähigkeit, Perhaloide zu bilden. In zweiter Linie kommt hier die Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden, in Betracht. Triphenylchlor-, Triphenylbrom- und Triphenyljodmethan verbinden sich bekanntlich leicht mit Metallsalzen, wie $AlCl_3$, $SbCl_3$ etc., zu Verbb., die als Doppelsalze betrachtet werden müssen. KEHRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3818; C. **1902**. I. 44) hat auch darauf hingewiesen, dafs die Entstehung der gelbgefärbten Lsg. bei der Einw. von H_2SO_4 auf Triphenylchlormethan dieselbe Rk. ist wie die B. der Doppelsalze. Jedoch teilt Vf. die Ansicht KEHRMANN's, dafs sich dabei eine chinoide Substanz bilde, nicht. Um die Frage zu entscheiden, hat Vf. mit p-Tritolylchlormethan, bei dem diese chinoide Umlagerung nicht möglich wäre, Verss. unternommen, die jedoch nicht mit Sicherheit zum gewünschten Ziele führten. Dagegen sprechen die Ergebnisse, zu welchen v. BAEYER u. VILLIGER am p-Trianisylmethan gelangt sind, nicht für eine chinoide Umlagerung. *p-Tritolylmethan*, $C_{22}H_{22}$, F. 63,5° (ROSENSTIEHL 73°).

Um zu entscheiden, ob die Einw. von Schwefelsäure auf Triphenylchlormethan sich im Sinne der früher vom Vf. schon aufgestellten Gleichung:

$$(C_6H_5)_3C\cdot Cl + H_2SO_4 = (C_6H_5)_3C\cdot SO_4H + HCl$$

oder im Sinne der KEHRMANN'schen intramolekularen Umlagerung vollzieht, wurde ein quantitativer Vers. angestellt, der ergab, daſs die gesamte Menge des Cl durch H_2SO_4 als HCl ausgetrieben worden war. Die rückständige dunkelgelbe Schwefelsäurelsg. hatte nichts von ihrer Farbe verloren; die Lsg. kann aber jetzt ihre Farbe nicht mehr dem Chlorid verdanken; nach Ansicht des Vf.'s lag nun ein Sulfat $(C_6H_5)_3C\cdot SO_4H$ vor; daſs Triphenylcarbinol thatsächlich basisch ist, geht daraus hervor, daſs sich beim Einleiten von trockenem HCl in die benzolische oder äther. Lsg. des Carbinols quantitativ Triphenylchlormethan bildet. — Zur Bestätigung der basischen Natur des Triphenylcarbinols versuchte Vf. die Darst. verschiedener Salze (Carboniumsalze) desselben. Die Umsetzung des Triphenylchlormethans mit Ag_2SO_4 zur Gewinnung des neutralen Sulfats hatte keinen rechten Erfolg, dagegen wurde mit Triphenylbrommethan in Benzollsg. mittels Essigester ein roter Nd. erhalten, der wahrscheinlich dem von v. BAEYER u. VILLIGER aus Trianisylchlormethan erhaltenen Prod. analog ist. Triphenylchlormethan reagiert auch noch mit anderen Ag-Salzen. Sehr leicht bildet sich das *Triphenylchromat*, $[C(C_6H_5)_3C]_2CrO_4$, gelbrote Krystalle; beginnt bei 145° sich zu schwärzen; F. 174° unter Zers. Mit Silbermanganat erfolgt eine nur spurenweise Umsetzung. — Triphenylcarbinol selbst giebt mit verschiedenen Mineralsäuren gefärbte Verbb.; z. B. in Benzollsg. mit H_2SO_4 gelbgefärbte Lsg.

Halochromie des Triphenylmethyls. Vf. glaubt sicher festgestellt zu haben, daſs Triphenylmethyl im festen Zustande farblos, in Lsgg. immer gelb gefärbt ist; die Farbe tritt besonders in einer CS_2-Lsg. zu Tage. Die Äther- u. Esterverbb. lassen sich leicht als farblos erkennen; ihre Lsgg. sind jedoch auch immer gelb gefärbt, was auf eine Spaltung in Triphenylmethyl und Äther, bezw. Ester schlieſsen läſst. Nach diesen Erscheinungen scheint zwischen festem und gelöstem Triphenylmethyl eine ähnliche Beziehung zu bestehen, wie zwischen einem chemischen Element, in diesem Fall einem Metall u. dessen Ionen. Vf. schlägt für diesen Zustand vorläufig den Namen Pseudodissociation, für die gespaltenen Komplexe $(C_6H_5)_3C^+ + (C_6H_5)_3C^-$ den Namen Pseudoionen vor. Triphenylmethylchlorid besitzt, wie gezeigt werden wird, in vielen Lösungsmitteln ein ausgesprochenes Leitungsvermögen.

Bezüglich der Lösungsfarbe der Triphenylhalogenmethane erschien es dem Vf. merkwürdig, daſs dieselben in Lsgg. vollständig ungefärbt sein sollen, da sie doch auf Grund ihrer Reaktionsfähigkeit Metallen gegenüber als sehr wahrscheinlich in die Ionen oder Pseudoionen $(C_6H_5)_3C^+ + Cl^-$ gespalten anzunehmen sind. Es hat sich auch in der That beweisen lassen, daſs sich das Chlorid u. Bromid in manchen Solvenzien mit prachtvoll gelber Farbe lösen. Z. B. wird die in der Kälte farblose Lsg. der beiden Salze in Benzonitril beim Erwärmen gelb, beim Erkalten wieder farblos (λ für 0,75°/₀ Triphenylchlormethan in Benzonitril $18,5 \times 10^{-6}$; λ für Benzonitril 5×10^{-6}). In Acetylchlorid löst sich Triphenylchlormethan mit hellgelber Farbe; in Sulfurylchlorid, das nach WALDEN erhebliche Ionisierungstendenz besitzt, ebenfalls mit gelber Farbe; die Farbe verschwindet bei Zugabe von Ä. In trockenem Schwefeldioxyd entsteht schon durch wenige Kryställchen von Triphenylchlor- oder Brommethan prachtvolle Gelbfärbung; die Leitfähigkeit der Verbb. in diesem Lösungsmittel ist überraschend groſs (z. B. μ_{88} für Triphenylbrommethan bei $-10° = 108,2 \times 10^{-7}$, dagegen μ_{11} für Diphenylbrommethan bei $-16° = 0,4 \times 10^{-7}$; λ für $SO_2 = 5 \times 10^{-7}$ bis 12×10^{-7}). Aus diesen Thatsachen folgt, daſs Triphenylhalogene wirklich Salze sind. (Vgl. auch WALDEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2018; C. 1902. II. 93.) Vf. glaubt, daſs es auf Grund der Erfahrungen über das Triphenylmethylpseudoion einmal möglich sein wird, eine Erklärung über die Ursache der Farbnatur der Triphenylmethanfarbstoffe zu geben. Vf. schlägt für die in seiner Abhandlung beschriebenen Verbb. den Namen *Carbylsalze* vor, während v. BAEYER

und VILLIGER sie als Carboniumsalze bezeichnen. Vf. möchte jedoch den letzteren Namen für diejenigen Salze beibehalten wissen, bei denen eine Vermehrung der Valenzen des C stattfindet, wie in den Ammonium-, Sulfonium- etc. Salzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2397—2408. 12/7. [9/5.] Ann. Arbor. Mich.) HÖNIGSBERGER.

G. Mazzara, *Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Pyrrol.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei Einw. von 4 Mol. SO_2Cl_2 auf Pyrrol entsteht das *Tetrachlorderivat*, während bei Einw. von 1 Mol. SO_2Cl_2 sich eine gelbe, schwere Fl., flüchtig mit Wasserdämpfen, unl. in Alkalien und l. in verdd. SS., sowie bei Einw. von 2 Mol. SO_2Cl_2 eine ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz, löslich in Alkalien, bildet. Die beiden letztbeschriebenen Körper sind äußerst unbeständig; ihre Dämpfe färben einen mit HCl angefeuchteten Fichtenspan rot und konz. H_2SO_4 grün. Das *Monochlorderivat* zers. sich explosionsartig, und auch das anscheinend etwas stabilere *Dichlorderivat* verwandelt sich bei der wiederholten Dest. mit H_2O-Dampf in eine weiße, butterartige, dann dunkler werdende und schließlich kohlenartige M. — *Tetrachlorpyrrol*, C_4Cl_4NH. B. Zu einer bei 0° abgekühlten Lsg. von 12 g Pyrrol in 250 g vollkommen absolutem Ä. fügt man tropfenweise unter Schütteln 100 g SO_2Cl_2, läßt nach beendeter Rk. 48 Stunden verschlossen stehen, gießt auf gestoßenes Eis und destilliert dann auf dem Wasserbade, den Rückstand event. noch mit Wasserdampf, wobei allerdings teilweise Zers. einzutreten scheint. (Ausbeute 21 g reines Tetrachlorpyrrol.) Aus PAe. wurden Krystalle erhalten, die völlig den Angaben von CIAMICIAN und SILBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1763) entsprachen. — SO_2Cl_2 verhält sich danach gegen Pyrrol wie gegen die anderen vom Vf. bisher untersuchten Verbb. (vgl. z. B. Gaz. chim. ital. **31**. I. 464. 554; II. 94. 184; C. **1901** II. 346. 585. 772. 1002), und sollen weitere Mitteilungen bald folgen. (Gaz. chim. ital. **32**. I. 510—14. 18/7. [März.] Parma. Allgem. chem. Inst.) ROTH.

P. Pfeiffer, *Tetraquodipyridinchromsalze. Beitrag zur Chemie der Aquosalze I.* Die Analogie der Ammoniakadditionen an Metallsalze (Metalliake) mit den Metallsalzhydraten wird besonders durch die Existenz von Übergangsgliedern zwischen beiden bewiesen. WERNER u. KLIEN haben Verbb. vom Typus $[(H_2O)_4Cr(NH_3)_2]X_3$ beschrieben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 277; C. **1902**. I. 561). Vf. hat demselben Zwischentypus angehörige Verbb. dargestellt, die an Stelle von NH_3 Pyridin enthalten. — Das Chlorid hat die empirische Zus. $CrCl_3 + 2Py + 6H_2O$. $2H_2O$ werden im Exsikkator leicht abgegeben. Es ist deshalb der WERNER'schen Theorie entsprechend als Tetraquodipyridinchromchlorid aufzufassen u. ist ihm die Konstitutionsformel $[CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3 + 2H_2O$ zuzuschreiben. Über die Bindungsweise der beiden extraradikalen Wassermoleküle läßt sich nichts Bestimmtes aussagen. Die Eigenschaften dieser Verb. entsprechen in weitgehendem Maße denen eines Übergangsgliedes zwischen den Hexaminsalzen $[Cr\,am_6]Cl_3$ und dem Chromchloridhydrat $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$, insbesondere dem WERNER'schen Körper $[Cr(NH_3)_2(OH_2)_4]Cl_3$. Auch bei 0° verhalten sich sämtliche Cl-Atome als Ionen. Sie werden durch $AgNO_3$ sofort als AgCl ausgefällt. Durch doppelten Umsatz lassen sich leicht andere Salze des komplexen Radikals $[CrPy_2(OH_2)_4]$ darstellen. Dem hohen Wassergehalt entsprechend stehen diese Verbb. den reinen Hydraten näher, als den Hexaminsalzen. Wie bei den reinen Hydraten entstehen bei der Einw. von Basen leicht in W. unlösliche basische Salze. Aus dem Chlorid entsteht eine um 2 Mol. HCl ärmere Verb. von der Zus. $[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]Cl$, die nicht nur durch Basen, sondern auch durch viel Alkohol aus der wss. Lsg. des Chlorids ausgefällt werden kann. Analog ist das aus dem Bromid erhältliche basische Salz zusammengesetzt, während das Sulfat eine Verb. von der Zus. $[CrPy_2(OH_2)_3(OH)]SO_4$ liefert. — Die Tetraquodipyridinsalze sind sämtlich rot gefärbt und geben zumeist mit W. stark sauer reagierende, rote Lsgg.,

die sich beim Erwärmen unter Abgabe von Pyridin grün färben. — Die basischen Salze werden durch Basen zersetzt, Verss., die freie Base $[CrPy_2(OH_2)_4](OH)_3$ darzustellen, verliefen deshalb negativ.

Vf. hat früher (Naturw. Rundsch. **1901**. 366) ausgeführt, wie sich durch eine Modifikation der WERNER'schen Formulierung der Metalliake die Ionisationsverhältnisse der einzelnen Körper, die Beziehungen derselben untereinander u. die Unterschiede zwischen Einlagerungs- u. Anlagerungsverbb. veranschaulichen lassen. Diese Formulierung unterscheidet sich von der gebräuchlichen dadurch, daſs dem negativen Rest eine bestimmte Stelle im Molekül angewiesen ist.

Wird diese Schreibart auf die Tetraquosalze übertragen, so kommt man zu der Formel:

$$X\left\{\begin{matrix}(OH_2)_2\\ Py_2\end{matrix}\right.\!\!>Cr<\begin{matrix}OH_2X\\ OH_2X\end{matrix}.$$

Die Bindungsart des dritten negativen Restes bleibt unentschieden, weil durch Einw. von Basen nur zwei Mol. Halogenwasserstoff herausgenommen und Dihydroxylokörper gebildet werden. Nach dieser Formel erscheinen die Tetraquosalze als metallsubstituierte Oxoniumkörper. In Analogie mit den metallsubstituierten Ammoniumsalzen, deren zugehörige OH-Körper den Charakter von Alkalihydroxyden haben, müſsten solche Oxoniumkörper basische Verbb. vom Typus $\left(\begin{matrix}H\\ M\end{matrix}\!\!>O\right)(OH)$ geben. Derartige Oxoniumbasen sind im Gebiete der Metalliake von JÖRGENSEN (Z. anorg. Ch. **7**. 295; **16**. 195; J. pr. Chem. **25**. 418) bereits dargestellt worden. Die vom Vf. erhaltenen OH-haltigen Körper sind nicht die den normalen Salzen $[CrPy_2(OH_2)_4X_3]$ entsprechenden basischen Salze. Dieselben können aber als Pseudobasen aufgefaſst werden, die aus den primär entstehenden wirklichen Basen durch Wasserabspaltung entstehen:

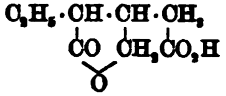
$$Cl\left\{\begin{matrix}Py_2\\ (OH_2)_4\end{matrix}\right.\!\!>Cr<\begin{matrix}OH_2OH\\ OH_2OH\end{matrix} \longrightarrow Cl\left\{\begin{matrix}Py_2\\ (OH_2)_4\end{matrix}\right.\!\!>Cr<\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix} + 2H_2O.$$

Aus diesen Pseudobasen erfolgt die Salzbildung wie bei den Ammoniumsalzen durch Säureanlagerung. Auch der von LEY (Z. physik. Ch. **30**. 200; C. **99**. II. 1011) eingeführte Begriff „ψ-Salz" läſst sich gut in der Metallammoniakchemie anwenden. Zu den ψ-Salzen gehören diejenigen Metallammoniake, welche direkt an das Schwermetallatom gebundene, daher primär nicht abdissociierende negative Reste enthalten. Die durch Aufnahme von W. aus diesen entstehenden Aquosalze sind als die entsprechenden normalen Salze zu betrachten, da die vorher festgebundenen negativen Reste nunmehr Ionencharakter haben.

Experimentelles. Als Ausgangsmaterial für die zu beschreibenden Verbindungen diente *Dihydroxylodiaquodipyridinchromchlorid*, $[Cr(OH_2)_2Py_2(OH)_2]Cl$ = $Cl\left\{\begin{matrix}Py_2\\ (OH_2)_2\end{matrix}\right.\!\!>Cr<\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}$. Darst.: a. Grünes Chromchloridhexahydrat, $[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl + 2H_2O$, wird in Pyridin gelöst und die Lsg. mit dem dreifachen Volum W. versetzt. Der entstehende krystallinische Nd. enthält Chromchloridpyridin, $CrCl_3Py_3$, von dem das basische Salz durch Auflösen in HCl und Wiederausfällen mit Pyridin befreit wird. b. Analog aus dem Doppelsalz $[Cr(OH_2)_2Cl_4] + 2ClHPy$. Dieses Salz kann leichter als nach der früher (Z. anorg. Ch. **24**. 284; C. **1900**. II. 421) angegebenen Methode erhalten werden, indem violettes Chromchlorid, $CrCl_3$ in wenig W. gelöst und die Lösung zunächst mit der berechneten Menge Pyridin und dann mit viel überschüssiger konz. HCl versetzt wird. c. 2 g $CrCl_3Py_3$ (vgl. Z. anorg. Ch. **24**. 282; C. **1900**. II. 421) werden mit 2,8 g 10%ig. Methylendiamin 10—15 Min. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Feine, glänzende, weiſslich graugrüne Blättchen, die sich schon bei 100° zersetzen. Unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Bei längerem

Schütteln mit W. erfolgt Lsg. unter Zers. L. in KOH, NH_3, Äthylendiamin, ebenfalls unter Zers. — *Tetraquodipyridinchromchlorid*, $[CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3 + 2H_2O$ = $Cl\left\{\begin{matrix}Py_2\\(OH_2)_2\end{matrix}\right\rangle Cr\left\langle\begin{matrix}OH_2Cl\\OH_2Cl\end{matrix}\right. + 2H_2O$. B. Dihydroxylochlorid wird mit konz. HCl übergossen. Bräunlichrote Blättchen (aus mäſsig warmer HCl). L. in W. mit tiefroter Farbe und in absol. Methyl- und Äthylalkohol; unl. in Ä., Eg., Chlf. Die wss. Lsg. reagiert stark sauer. Aus der Lsg. in absol. A. scheidet sich nach einigen Tagen Dihydroxylochlorid aus. — *Hydroxylotriaquodipyridinchromchlorid*, $[CrPy_2(OH_2)_3(OH)]Cl_2$, entsteht aus dem normalen Chlorid nach längerem Liegen an der Luft oder besser neben NaOH. Weiſslich grauviolettes Pulver, das mit konz. HCl sofort wieder das normale Chlorid liefert. L. in viel W. Die schwach gefärbte Lsg. wird durch HCl sofort intensiv rot gefärbt. — *Tetraquodipyridinchrombromid*, $[CrPy_2(OH_2)_4]Br_3 + 2H_2O$. B. Dihydroxylochlorid wird in wenig konz. HBr gelöst und die rote Lsg. mit dem gleichen Volum rauchender HBr versetzt. Entsteht auch bei der Einw. rauchender HBr auf die wss. Lsg. des normalen Chlorids. Glänzende, rote Krystalle (aus warmer HBr). Ist neben KOH bedeutend beständiger, als das Chlorid. — *Dihydroxylodiaquodipyridinchrombromid*, $[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]Br$, entsteht fast quantitativ, wenn die wss. Lsg. des normalen Bromids mit Pyridin versetzt wird, oder aus dem Doppelsalz $CrBr_3 + 2BrHPy + 3H_2O$ analog der Chlorverb. — *Saures Tetraquodipyridinchromsulfat*, $[CrPy_2(OH_2)_4]SO_4, SO_4H + 2H_2O$. B. Dihydroxylochlorid wird mit so viel mit dem gleichen Volum W. verd. konz. H_2SO_4 verrieben, daſs eine fast klare, rote Lsg. entsteht, aus der sich das Salz beim Erkalten in Form verfilzter, roter Nädelchen ausscheidet. — *Tetraquodipyridinchromsulfat*, $[CrPy_2(OH_2)_4]_2(SO_4)_3 + 3H_2O$. Eine konz. Lsg. des sauren Sulfats wird tropfenweise mit absol. A. versetzt, bis sich ein auch beim Umrühren bleibender Nd. abscheidet. Kompakte, violette Krystalle. Ist an der Luft unverändert haltbar. — *Hydroxylotriaquodipyridinchromsulfat*, $[CrPy_2(OH_2)_3(OH)]SO_4$, wird aus der wss. Lsg. des sauren Sulfats durch Pyridin ausgefällt. Weiſslichgraublauer, krystallin. Nd. Ist im Gegensatz zum Dihydroxylochlorid in viel W. ohne Zers. l. Die wss. Lsg. reagiert neutral. — *Tetraquodipyridinchrom-chromicyanid*, $[CrPy_2(OH_2)_4][Cr(CN)_6] + 2H_2O$. B. Eine wss. Lsg. von 2 g des normalen Chlorids wird mit einigen Tropfen HCl und 2 g Chromicyankalium versetzt. Rote Blättchen, unlöslich in W. (Z. anorg. Ch. **31**. 401—36. 17/7. [20/5.] Chem. Univ.-Lab. Zürich.) Alexander.

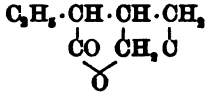
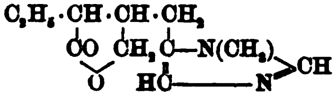
A. Pinner und **R. Schwarz**, *Über Pilocarpin. Konstitution des Alkaloids.* (II. Mitteilung.) Im weiteren Verlaufe ihrer Unterss. sind von den Vff. wesentlich 2 Rkk. des Pilocarpins, bezw. des aus ihm entstehenden isomeren Isopilocarpins zur Konstitutionsbestimmung herangezogen worden: 1. Die Oxydation und 2. die Einw. von Alkalien auf die quarternären Ammoniumsalze des Alkaloids. Bekanntlich entstehen bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und H_2O_2 in der Kälte eine S., $C_8H_{14}O_5$, NH_3, Methylamin und CO_2, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Wärme eine S., $C_7H_{10}O_4$, Pilopsäure (welche sich durch Anhydrisierung aus einer S., $C_7H_{12}O_5$, bildet) und in kleinerer Menge eine S. $C_8H_{12}O_4$, Homopilopsäure, das Lakton der von den Vff. beschriebenen S. $C_8H_{14}O_5$. Nach Jowett ist die Konstitution der Homopilopsäure gemäſs Formel I. anzunehmen, so daſs die S. $C_8H_{14}O_5$ (Homopilomalsäure) nach Formel II. konstituiert sein würde. Bei der Oxydation des Pilocarpins, sowie

I. 

II.

seines Isomeren werden somit auſser NH_3 u. Methylamin zwei C-Atome abgespalten. Pilocarpin und sein Isomeres sind bitertiäre Basen. Die von Jowett aufgestellte

Behauptung, sie enthielten eine Imidgruppe, konnten die Vff. nicht bestätigen. Die von JOWETT dafür gefundenen experimentellen Daten erwiesen sich zwar richtig, die daraus gezogene Schlufsfolgerung jedoch als falsch. Früher war es den Vff. gelungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 192; C. **1902**. I. 431), unter den Oxydationsprodd. des Pilocarpins in kleiner Menge Methylharnstoff zu finden, wodurch es wahrscheinlich wurde, dafs in dem Alkaloid neben dem aus acht C-Atomen bestehenden Kern der Homopilopsäure (vgl. oben) noch die Gruppe $C(NCH_3)\cdot N=$ enthalten sei. Da ferner Pilocarpin, sowie die bei der Oxydation entstehende Homopilopsäure Laktone sind, so kann sicher angenommen werden, dafs im Pilocarpin der Komplex (III.) enthalten ist. An $CH_2\cdot C$ schliefst sich dann die Gruppe $C_3H_3N_2$ an. Es mufs deshalb zwischen dem C-Atom des $CH_2\cdot C$ u. einem N-Atom, sowie zwischen zwei C-Atomen Doppelbindung angenommen werden. Dieser Thatsache schien jedoch das Verhalten gegen Br entgegen zu stehen, das nur substituierend wirkt. Jedoch findet sich diese Thatsache völlig im Einklang mit der Formulierung des Pilocarpins als Glyoxalinderivat (IV.), zu welcher Annahme die bisherigen Beobachtungen zweifel-

III.  IV. 

los führen. Es erklärt sich durch diese Formel ungezwungen die B. von Methylharnstoff, CO_2, NH_3 und der S. $C_8H_{12}O_4$, bezw. $C_7H_{10}O_4$. Die Vff. haben es nun unternommen, die charakteristischen Rkk. des Glyoxalinringes beim Pilocarpin aufzusuchen. Glyoxalin bildet mit Br keine Additionsprodd., sondern nur Substitutionsprodd., was mit dem Verhalten des Pilocarpins übereinstimmt. Ferner wurde das charakteristische Verhalten der an einem N-Atom alkylierten Glyoxaline studiert. Die Vff. stiefsen dabei auf Widersprüche mit Beobachtungen von RUNG u. BEHREND (LIEBIG's Ann. **271**. 34), die behaupten, dafs die gegen Alkalien sehr beständigen Glyoxalinbasen unbeständig werden, sobald man sie in Ammoniumverbb. überführt. Wenn man das mit Halogenalkylen kombinierte Methylglyoxalin dann mit Kalilauge kocht, so soll aufser Methylamin keine Base abgespalten werden, d. h. es soll nur derjenige Alkylrest in Form einer Aminbase eliminiert werden, der zuerst mit dem Glyoxalin in Verb. war. Die Vff. fanden nun, dafs das Pilocarpin die Eigenschaften der alkylierten Glyoxaline, nach Vereinigung mit Alkylhalogen durch Kalilauge leicht zers. zu werden, ebenfalls besitzt, dafs es dabei jedoch beide N-Atome verliert, das eine in Form von Methylamin, das andere als Amin des zugeführten Alkyls. Aus diesem Grunde haben die Vff. die Arbeiten von RUNG und BEHREND wiederholt u. gefunden, dafs auch bei den Glyoxalinen beide N-Atome abgespalten werden. Z. B. wurde Methylglyoxalin mit Amylbromid kombiniert u. mit 33%iger KOH gekocht, derart, dafs an einem Kühler zur Aufnahme der leichter flüchtigen Aminbase ein Kugelapparat angeschlossen wurde. Es wurden in der That, wie beim Pilocarpin beide Alkyle als Amine aufgefunden. Die Anschauung von BAMBERGER (LIEBIG's Ann. **273**. 274), dafs bei der Überführung der alkylierten Glyoxaline in Ammoniumverbb. das Alkylhalogen an das vorher nicht alkylierte N-Atom tritt, wird durch die Verss. der Vff. als richtig erwiesen. Das Pilocarpin verhält sich also wie das Methylglyoxalin. Bei der Zers. der alkal. Fl. war ebenso, wie bei den untersuchten Glyoxalinderivaten der Geruch nach Carbylaminen deutlich wahrzunehmen. Pilocarpin verbindet sich auch wie Glyoxalin mit Chloressigester zu einer in W. ll. Verb. Auch das Verhalten des Pilocarpins gegen Oxydationsmittel zeigt, dafs es ein Glyoxalinderivat ist. Es besitzt auffallende Beständigkeit gegen Chromsäure u. ist sehr empfindlich gegen $KMnO_4$. Die durch BAMBERGER aufgefundene Thatsache, dafs Glyoxaline durch Benzoylchlorid leicht aufgespalten werden, steht der An-

schauung der Vff. nicht entgegen, denn diese Eigenschaft zeigen nur Glyoxaline, welche die Imidgruppe enthalten; Methylglyoxalin z. B. ist beständig gegen Benzoylchlorid. Was die Isomerie zwischen Pilocarpin und Isopilocarpin betrifft, so läſst sich dafür vorläufig noch keine befriedigende Erklärung geben; jedenfalls spricht das verschiedene Verhalten der beiden Isomeren gegen Chromsäure sowie gegen Br und W. bei 100° nicht zu Gunsten von sterischer Isomerie.

Im Anschluſs an diese Auseinandersetzungen teilen die Vff. dann die weiteren experimentellen Erfahrungen mit. In der letzten Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 192; C. 1902. I. 431) wurde angegeben, daſs beim Kochen von Dibrompilocarpin mit Barytwasser ein Nd. entsteht. Es wurde nun gefunden, daſs sowohl beim Kochen von Dibrompilocarpin, als auch von Dibromisopilocarpin mit Barytwasser ein und dieselbe Verb., nämlich dibromisopilocarpinsaures Barium, $(C_{11}H_{15}\cdot Br_2N_2O_3)_2Ba$, entsteht. Durch verd. Essigsäure entsteht daraus die freie Dibromisopilocarpinsäure. Sie wird nicht so leicht, wie Isopilocarpinsäure in ihr Lakton zurückverwandelt. Für die von Jowett durch Erhitzen von Isopilocarpin mit Br und W. auf 100° gewonnene, als dibromisopilocarpinic acid bezeichnete Verbindung $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_4$ schlagen die Vff. den Namen *Dibromisocarpoësäure* vor. — Bei der Oxydation des Pilocarpins mit Chromsäure und H_2SO_4, wobei als Hauptprod. die Pilocarpoësäure, $C_{11}H_{16}N_2O_5$, entsteht, haben die Vff. in den letzten Mutterlaugen des Bariumsalzes geringe Mengen einer Verb. $C_8H_{10}N_2O_2$ (oder $C_8H_{12}N_2O_2$), F. 153°, erhalten, welche wahrscheinlich den Glyoxalinrest noch enthält. — Verss. zur Ermittelung der Thatsache, ob die von Jowett bei der Oxydation von Isopilocarpin mit $KMnO_4$ als Hauptprod. erhaltene Pilopsäure $C_7H_{10}O_4$ das Lakton der von den Vff. durch Oxydation der Pilocarpoësäure gewonnenen Pilomalsäure $C_7H_{12}O_5$ ist, haben die Verschiedenheit beider Verbb. wahrscheinlich gemacht. Erhitzt man Pilomalsäure auf 135—150°, so erhält man einen zum Teil krystallisierenden, wahrscheinlich aus zwei Verbb. bestehenden Rückstand, der im Gegensatz zu Pilopsäure zweibasisch ist. Die Vff. haben ferner ermittelt, daſs die durch Einw. von Br und W. auf Pilocarpin in der Wärme entstehende *Bromcarpinsäure*, $C_{10}H_{15}BrN_2O_4$, keine Laktongruppe besitzt, weil sie nur zweibasisch auftritt; die Basizität der auf dem gleichen Wege aus Isopilocarpin entstehenden *Dibromisocarpoësäure*, $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_4$, war auf gewöhnlichem Wege (mit $BaCO_3$) nicht festzustellen, da die S. zu leicht Br abspaltet. Die Vff. haben hierüber Verss. angestellt und gefunden, daſs beide Bromatome der letzteren S. gleich leicht mit $BaCO_3$ abgespalten werden, daſs aber daneben noch flüchtige Basen auftreten. Bromcarpinsäure ist im Gegensatz dazu gegen $BaCO_3$ sehr beständig.

Experimenteller Teil. *Pilocarpinäthyljodid*, $C_{10}H_{16}N_2O_2\cdot C_2H_5J$, entsteht leicht durch Vermischen der Komponenten; gelbe Nadeln. Für die Zers. mit KOH erwies es sich zweckmäſsig, das Jodid mit Ag_2SO_4 zunächst in das Sulfat zu verwandeln. Dieses wurde dann mit 6—8 Mol. KOH u. W. — so daſs die Reaktionsflüssigkeit 20—25°/₀ KOH enthielt — unter Anwendung eines mit einem Kugelapparat verbundenen Rückfluſskühlers, gekocht. Nach mehreren Stunden wurde der Rest der im Reaktionsprod. enthaltenen, freien, flüchtigen Basen mit Wasserdampf abgetrieben. Die zurückbleibende Fl. wurde mit 40—50°/₀iger H_2SO_4 angesäuert und dann einem Dampfstrom ausgesetzt. Im Destillat wurde Ameisensäure mit $HgCl_2$ nachgewiesen. Bei einem anderen Vers. wurde das Augenmerk auf Gewinnung der Homopilomalsäure verwendet, die in Form ihres Diamids (F. 201°) charakterisiert werden konnte. Pilocarpinäthyljodid und Isopilocarpinäthyljodid verhielten sich bei diesen Verss. ganz gleich. Die beim Kochen am Rückfluſskühler gasförmig entweichenden und mit Wasserdampf abdestillierten Basen wurden gemeinschaftlich in HCl aufgefangen; die saure Lsg. wurde dann zur Trockene verdampft, der Rückstand mit A. aufgenommen und, fünfmal fraktioniert, mit 10°/₀iger Platinchloridlsg.

gefällt. Zunächst wurden Zahlen (Fraktion I. u. IV.) gefunden, die von denjenigen für Methylaminplatinchlorid um 0,3% abweichen. Schließlich arbeiteten die Vff. so, daß der Platinchloridniederschlag unzweifelhaft das Salz sämtlicher Basen in sich schließen mußte. Beim Pilocarpinäthylsulfat wurden dabei Zahlen gefunden, welche auf ein Gemisch gleicher Moleküle Methyl- und Äthylaminplatinchlorid gut stimmen (40,02 statt 40,06%). Schließlich konnten die Vff. durch Auswaschen des Platinchloridnd. mit A. eine Trennung von Methyl- und Äthylaminsalz herbeiführen. Das letztere ging dabei in die Mutterlaugen. Beim *Pilocarpinpropylbromid* und *Pilocarpinamylbromid* wurden die bei der Zers. entstehenden Basen möglichst getrennt aufgefangen. Die flüchtigere Base des Pilocarpinpropylbromids gab ein Platinsalz mit 41,19% Pt (Methylamin = 41,25% Pt). Die weniger flüchtige ein solches mit 37,18% (Propylaminsalz = 36,87% Pt). Ähnlich waren die Resultate beim Pilocarpinamylbromid. Die Darst. der beiden Verbb. erfolgte durch 6-stündiges Erhitzen der Komponenten im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur. Es wurde auch in gesonderten Verss. durch Titration ermittelt, wie viel von der vorgelegten HCl durch die Basen neutralisiert worden war; nach 9—10-stündigem Erhitzen mit 30%iger Kalilauge war gewöhnlich die Zers. beendet.

Methylglyoxalinamylbromid wurde mit 33%iger KOH 4—5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die übergegangene Base lieferte ein Platinsalz, welches der Zus. des Methylaminplatinchlorids entsprach. Der Rückstand ergab eine Base, die wesentlich aus Amylsalz bestand. — *Amylglyoxalinmethyljodid* wurde in gleicher Weise behandelt und lieferte ebenfalls zwei verschieden zusammengesetzte Platinsalze, ebenso *Benzylglyoxalinmethyljodid*.

Dibromisopilocarpinsäure, $C_{11}H_{16}Br_2N_2O_3$, entsteht beim Kochen von Dibrompilocarpin mit 10%iger Bariumhydratlsg. Das in Nadeln auskrystallisierende Ba-Salz wird mit 5%iger Essigsäure zersetzt. Die Säure bildet feine Nadeln vom F. 120°, schäumt bei 122° auf und schm. nach dem Erkalten bei 134° (F. des Dibromisopilocarpins). Das letztere entsteht auch beim Eindampfen der essigsauren Lsg. der S.

Verbindung $C_8H_{10}N_2O_2$ entsteht bei der Oxydation von Pilocarpin mit Chromsäure und H_2SO_4 neben Pilocarpoësäure. Vierseitige Tafeln aus A. vom F. 153° ohne Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2441—59. 12/7. [28/4.] Berlin.) Hönigsb.

Physiologische Chemie.

Mazé, *Die Zymase von Eurotiopsis Gayoni.* Im Verlauf seiner Unterss. über die Assimilierung der ternären Nährstoffe durch die Pflanzen und Pilze ist Vf. wiederholt dazu geführt worden, die Existenz von Zymase in den aëroben Zellen, und zwar ausschließlich im jungen Teil derselben anzunehmen. Daß diese Annahme eine richtige war, geht aus der vorliegenden Abhandlung hervor. Es ist dem Vf. gelungen, in dem in ausgebreiteter Berührung mit der Luft in Form einer Haut entw. Mycelium von Eurotiopsis Gayoni nach dem Verf. von R. Albert (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3775; C. **1901**. I. 469) Zymase nachzuweisen und zu zeigen, daß die Menge derselben in dem Mycelium mit dem Alter der aëroben Kulturen rasch abnimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 113—16. [15/7.*].) Düsterbehn.

R. O. Herzog, *Studien über Chlorophyllassimilation.* Friedel hat bekanntlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 840; C. **1900**. II. 769) angegeben, daß Glycerinpreßsaft aus Spinatblättern und zu Pulver zerriebene getrocknete Spinatblätter, zusammengemischt und dem Lichte ausgesetzt, das Phänomen der CO_2-Assimilation zeigen. Vf. fand dies Resultat bei genauer Einhaltung der Friedel'schen Versuchsbedingungen nicht bestätigt; er schließt deshalb mit Engelmann, daß die Möglich-

keit der O-Produktion sofort u. definitiv aufhört, sobald die Struktur des Chlorophyllkörpers überall zerstört ist. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 459—64. 17/6. [23/5.] Berlin. Chem. Lab. der landwirtsch. Hochschule Heidelberg. Physiolog. Inst.) BURIAN.

Leo v. Zumbusch, *Notiz über die Galle von Isabellbären.* Vf. hatte Gelegenheit, die Galle von drei Isabellbären chemisch zu untersuchen. Sie enthielt 13,77 ‰ Trockensubstanz u. 1,095 ‰ Asche. A. erzeugte einen Nd., dessen N-Gehalt etwas höher, als jener der Mucine, und erheblich niedriger, als der des PALJKULL'schen Nukleoalbumins, war. Das alkoh. Filtrat lieferte nach Ä.-Zusatz eine Krystallisation von PLATTNER'scher Galle, welche beim 24-stündigen Erhitzen mit $Ba(OH)_2$ ein der Choleïnsäure von LASSAR-COHN nahestehendes Prod. gab. Die von der PLATTNERschen Galle getrennte alkoholisch-äth. Lsg. enthielt Cholesterin, Ölsäure u. Palmitinsäure. (Ztschr. physiol Ch. **35**. 426—31. 17/6. [22/5.] Wien. Lab. f. angew. medizin. Chemie.) BURIAN.

B. Slowtzoff, *Zur Chemie des menschlichen Spermas.* Vf. hat in ca. 50 ccm normalen menschlichen Spermas den Gehalt an Trockensubstanz, Asche, organischer Substanz, Ä.-Extrakt, Eiweifskörpern u. Nukleïnen festgestellt. Die Trockensubstanz macht mit ziemlicher Konstanz ca. 9,68 ‰, die Asche ca. 0,90 ‰ des frischen Spermas aus. Die Asche ist reich an Ca u. Phorphorsäure, ein Umstand, welcher das häufige V. von Calciumphosphatsteinen in der Prostata erklärt. Unter den Eiweifskörpern des menschlichen Spermas finden sich ein Nukleoproteïd, Spuren von Mucin u. Albumin u. eine albumoseartige Substanz, die nach Rkk. und Fällungsgrenzen als primäre Albumose anzusehen ist. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 358—63. 17/6. [23/4].) BURIAN.

Raphael Dubois, *Über die Selbstregulierung der energetischen Funktion des Organismus durch die Kohlensäure.* Die CO_2 ruft die Ermüdung selbst in Ggw. reichlicher energetischer Reserven hervor und ist der wichtigste und beste Selbstregulator der bioenergetischen Erscheinungen: Arbeit, Biothermogenese, Bioelektrogenese, Biophotogenese und aller derjenigen Erscheinungen, bei welchen der O mitwirkt. Die CO_2 ist das Gegengewicht des O; im Organismus dient sie dazu, eine übermäfsige Kraftentw. zu vermeiden. Die CO_2 ist daher nicht mehr als ein einfacher, nutzloser, wenn nicht gar schädlicher Verlust des Organismus zu betrachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 58—60. [7/7.*].) DÜSTERBEHN.

W. Gmelin, *Untersuchungen über die Magenverdauung neugeborener Hunde.* Während beim Menschen u. beim Rind der Magen schon während der letzten Monate des intrauterinen Lebens Pepsin produziert, besitzt derselbe beim Hund und bei der Katze zur Zeit der Geburt noch nicht die Fähigkeit, Fibrin und gekochtes Hühnereiweifs zu verdauen (HAMMARSTEN). Vf. hat diese Thatsache zum Gegenstand eingehender physiologischer u. histologischer Unterss. gemacht. Die wichtigsten Ergebnisse der letzteren sind die folgenden: Der Magen neugeborener Hunde enthält kein proteolytisches und kein Labferment; beide Fermente treten erst um den 18. Tag herum (zuerst im Fundus) auf. Auch im Pankreas ist zur Zeit der Geburt noch kein Labferment vorhanden; es stellt sich hier zu derselben Zeit wie im Magen ein. Dagegen ist das Trypsin schon von der Geburt an energisch wirksam. Die im Hundemagen in den ersten Lebenstagen anwesende S. ist nicht Salzsäure, sondern Milchsäure; erst später tritt HCl auf. Milch, welche in den Magen neugeborener Hunde eingeführt wird, erleidet durch die Milchsäure zunächst eine Fällung; das Hundecaseïn löst sich indessen leicht und ohne Rückstand im Überschusse der verd. Milchsäure. (PFLÜGER's Arch. **90**. 591—615. 16/6. Stuttgart. Tierärztl. Hochschule.) BURIAN.

Friedrich Kraus jun., *Über Zuckerbildung in der Leber bei Durchblutungs-*

versuchen. Um Aufschlufs darüber zu erhalten, ob die Leber im stande ist, aus zugeführtem Eiweifs Zucker zu bilden, durchströmte der Vf. überlebende Hundeleber mit verd. defibriniertem Blute, dem in einem Teile der Verss. WITTE-Peptonlsg. zugesetzt war; das Resultat war, dafs nur in denjenigen Fällen Vermehrung des Zuckers in der Durchblutungsfl. eintrat, in welchen die Leber glykogenreich war, gleichviel ob das Blut WITTE-Pepton enthielt oder nicht. Ganz entsprechend liefs sich auch eine Abnahme der zugesetzten Albumosen-, resp. Peptonmengen niemals erkennen. Bezüglich der genaueren Daten verweist Vf. auf eine ausführlichere Mitteilung. (PFLÜGER's Arch. **90.** 630—34. 16/6. Wien. Chem. Lab. des K. K. Krankenhauses Rudolfstiftung.) BURIAN.

Alfred C. Croftan, *Zur Kenntnis des intermediären Kreislaufes der Gallensäuren.* Da die in den Darm ausgeschiedenen Gallensäuren grofsenteils zur Resorption u. in den Ductus thoracicus gelangen, um schliefslich wieder von der Leber in den Darm eliminiert zu werden, so mufs auch das Blut Gallensäuren enthalten. Doch ist es bisher niemanden gelungen, sie daselbst nachzuweisen. Dem Vf. ist dies geglückt, indem er gröfsere Quantitäten von Rinderblut mit dem vielfachen Vol. A. fällte u. den mit W. verd. Rückstand des abgedampften alkoh. Filtrates auf Ggw. von Gallensäuren prüfte. Zu diesem Zwecke wurde die Fl. mit basischem Bleiacetat + NH_3 gefällt, der Nd., der die Gallensäuren enthalten müfste, mit sd. A. extrahiert, die alkoh. Lsg. mit Soda zur Trockene verdampft und der Rückstand mit A. ausgezogen. Der alkoh. Extrakt, welcher intensive Furfurolrk. gab, wurde mit dem doppelten Vol. Ä. versetzt u. für eine Woche in Eis gestellt; es erfolgte eine Ausscheidung, welche in einem Falle die typische Krystallform der PLATTNER'schen Galle, in allen Fällen die chemischen u. physiologischen Rkk. der Gallensäuren zeigte. Da sich weder im Blutserum, noch auch in den sedimentierten Erythrocyten Gallensäuren nachweisen liefsen, so ist anzunehmen, dafs die im Blute vorhandenen Gallensäuren in den weifsen Blutkörperchen enthalten sind. (PFLÜGER's Archiv **90.** 635—39. 16/6. Philadelphia). BURIAN.

Oscar Simon, *Zur Physiologie der Glykogenbildung.* FRIEDRICH MÜLLER hat bekanntlich die Vermutung ausgesprochen, dafs die im Tierkörper erfolgende B. von Zucker, resp. Glykogen aus Eiweifs ihre Quelle im Leucin und in den Hexonbasen des Eiweifsmoleküls habe. Thatsächlich will R. COHN (Ztschr. physiol. Ch. **28.** 211; C. **99.** II. 562) bei Kaninchen Glykogenb. in der Leber nach Leucinfütterung konstatiert haben. Da die Resultate von R. COHN dem Vf. indessen nicht überzeugend zu sein schienen, so stellte er an Kaninchen, die durch protrahierte Strychnininjektionen glykogenfrei gemacht waren, neuerliche Leucinfütterungsverss. an. Weder aus dem durch Pankreasverdauung, noch aus dem durch S.-Spaltung gewonnenen Leucin entstand Glykogen; das Leucin wirkte nicht einmal als indirekter Glykogenbildner, wie die Asparaginsäure oder das kohlensaure Ammonium. (Ztschr. physiol. Ch. **35.** 315—23. 17/6. [9/4.] Berlin. Tierphysiol. Inst. der landwirtschaftl. Hochschule.) BURIAN.

E. Bashford u. **W. Cramer**, *Über die Synthese der Hippursäure im Tierkörper.* Da sich in den Verss. von BUNGE und SCHMIEDEBERG zwar die intakte, nicht aber die durch Zerreiben zerstörte Niere als fähig erwies, aus Glykokoll und Benzoësäure Hippursäure zu bilden, so wird gemeinhin angenommen, dafs die Hippursäuresynthese durch die Lebensthätigkeit der Nierenzellen zustandekommt. Verfasser zeigen indessen, dafs auch Nierenbrei, der keine unzerstörten Zellen mehr enthält, Hippursäuresynthese vollzieht, wenn man ihn mit dem glykokoll- und benzoësäurehaltigen Blute in einem Autoklaven, in welchem die Luft durch Sauerstoff ersetzt ist, einem Drucke von 10—15 Atmosphären aussetzt. Vff. beschäftigen sich

gegenwärtig mit der Frage, ob auch Nierenprefssaft zur Hippursäuresynthese befähigt ist. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 324—26. 17/6. [14/4.].) BURIAN.

Maurice Doyon und **Albert Morel**, *Verschwinden der Ester im Blut in vitro.* Vff. stützen ihre früheren Angaben (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 621 u. 1002; C. **1902**. I. 883 u. 1305. vergl. auch HANRIOT, S. 226) durch eine weitere Versuchsreihe mit defibriniertem Hundeblut und weisen auf den Unterschied hin, der zwischen der hypothetischen Lipase des Blutes, die in Ogw. von W. und in Abwesenheit von O auf die wirklichen Fette wirkungslos bleibt, und der wahren Lipase des Pankreas, deren Wirkung selbst im Vakuum eine so unverkennbare ist, zu Tage tritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 54—56. [7/7.*].) DÜSTERBEHN.

A. Desgrez, *Über den Einflufs des Cholins auf die Drüsenausscheidungen.* Cholin und Pilokarpin enthalten beide im Molekül einen Trimethylaminrest, den sie in der Hitze bereits unter dem Einflufs von W. abspalten. Diese Analogie in der chemischen Konstitution liefs eine Analogie in der physiologischen Wirkung der beiden Verbb. erwarten. Thatsächlich ist, wie aus den Verss. des Vf.'s hervorgeht, eine solche vorhanden. Cholin vermehrt, wie das Pilokarpin, in Mengen von 0,002 bis 0,015 g pro Kilogramm Körpergewicht intravenös injiziert, die Sekretion der Speicheldrüse, Pankreasdrüse, der Galle und der Nieren. Bei der Pankreasdrüse und der Galle äufsert sich der Einflufs des Cholins sofort ($^1/_2$—1 Minute), weniger rasch bei der Speicheldrüse und den Nieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 52—54. [7/7.*].) DÜSTERBEHN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Delbrück, *Die Mikroorganismen in ihrer Anwendung auf chemische Umsetzungen.* Vf. bespricht die so aufserordentlich wichtige und vielseitige Verwendung von Hefen und Spaltpilzen in der Gärungstechnik. Für die chemische Industrie würden hauptsächlich die Milchsäure- und Buttersäuregärung in Betracht kommen. Bisher wurden von der chemischen Industrie die bereiten und vorhandenen bakteriologischen Kräfte noch so gut wie gar nicht ausgenützt. Anfänge sind die Serumindustrie, welche nichts weiter als eine Enzymindustrie sein dürfte. Sehr interessant ist die Erscheinung der Selbstverdauung der Hefe beim Lagern in wärmerer Temperatur, indem hierbei die Enzyme zu Autotoxinen werden. Die Erforschung revertierender Enzyme, welche durch HILL und EMMERLING eingeleitet ist, kann in bisher ungeahnter Weise die Fragen der organischen Synthese durch das Leben lösen helfen. (Z. f. angew. Ch. **15**. 693—99. 15/7. [22/5.*] Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Düsseldorf.) WOY.

W. Omelianski, *Ein einfacher Apparat zur Kultur von Anaëroben im Reagensglase.* Der App. besteht aus einem dickwandigen Cylinder mit einer Erweiterung am unteren, einem ringförmigen Kragen am oberen Ende und einem Helme, der auf den sich etwas verjüngenden oberen Teil des Cylinders aufgeschliffen ist. In letzteren wird das zur Aufnahme der Kultur bestimmte Reagensglas hineingestellt. Die Oberfläche des Schliffes des Cylinders wird mit einer Mischung von 1 Tl. Wachs u. 2 Tln. Vaseline eingefettet u. je 10 ccm einer 12,5%ig. Kalilauge u. einer 5%ig. Pyrogallollsg. in den Cylinder gegossen. Dann wird das Reagensglas mit der Kultur hineingestellt, der Helm aufgesetzt u. der Luftabschlufs durch Beschicken des Kragens mit Hg herbeigeführt. Die vollständige Absorption von O wird in dem App. nach ca. $1^1/_2$—2 Stdn. bewirkt. — Bevor man den Helm am Ende des Vers. abhebt, mufs das Hg aus dem Kragen entfernt werden, da dasselbe sonst beim Lüften des Helmes in den App.

hineingezogen würde. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8. 711—14. 26/5. K. Inst. f. exper. Med. Petersburg.) PROSKAUER.

A. Fernbach, *Einflufs der Rhodanwasserstoffsäure auf die Vegetation des Aspergillus niger.* Die Ggw. von Rhodanammonium in der RAULIN'schen Nährfl. stört die Entw. des Myceliums nicht merklich und macht sich nur durch eine weniger gute Ausnutzung des Zuckers bemerkbar. Dagegen beeinflufst sie in auffallender Weise die Fruktifikation, insofern als die Sporenb. erst eintritt, wenn der Aspergillus das Salz, wahrscheinlich durch Oxydation, wieder entfernt hat. Diese Verzögerung der Fruchtentwickelungsperiode verdient um so gröfsere Beachtung, als sie im Widerspruch steht mit den Erscheinungen, die im allgemeinen bei der Ggw. von die Entw. der Schimmelpilze störenden Substanzen beobachtet werden. Meistens tritt eine Verminderung des Myceliumgewichtes und eine Beschleunigung der Sporenb. ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 51—52. [7/7.*].) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Baroni, *Gewöhnliches Kreolin und festes Kreolin.* Bei der Verschiedenheit der im Handel befindlichen Kreolinsorten ist oft ihre chemische Unters. erforderlich, die allerdings von gröfserem Wert erst durch eine bakteriologische Prüfung wird. Ein gutes Kreolin bildet eine braunrötliche, klare Fl. von steinkohlenteerartigem, nicht unangenehmem Geruch, D. 1,03—1,08, und giebt beim Mischen mit W. im Verhältnis von 25 : 1000 eine mehrere Wochen sich haltende milchigweifse Emulsion von alkal. Rk., die, übersättigt mit SS., sich bräunt unter Abscheidung von Steinkohlenteer. Zur Bestimmung des als NaOH bewerteten Alkalis im Kreolin werden 10 ccm desselben, verd. mit 200 ccm destilliertem W., mit n. H_2SO_4 titriert; die ccm-Menge der verbrauchten S. giebt, mit 0,4 multipliziert, das Gewicht des unverseiften NaOH in 100 ccm Kreolin an. Man erhitzt alsdann nach Zusatz von neuen 10 ccm n. H_2SO_4 das Gemisch etwa $^1/_2$ Stunde auf 70—80°, filtriert u. titriert nach dem Waschen mit dest. W. die Fl. mit n. NaOH, worauf sich aus der Differenz der bei dieser und der vorangehenden Titration verbrauchten ccm, wieder mit dem Faktor 0,4 multipliziert, die Menge des in 100 ccm Kreolin enthaltenen verseiften NaOH ergiebt. Die Gesamtmenge von NaOH beträgt in einem guten Kreolin 2,5 bis 4,5%. Zur Bestimmung des Steinkohlenteers mischt man 50 ccm Kreolin gehörig mit 50 ccm dest. W. von 60° und extrahiert nach dem Abkühlen das Gemisch wiederholt mit im ganzen etwa 250 ccm Ä. Der Ätherrückstand giebt, mit 2 multipliziert, die in 100 ccm Kreolin enthaltene Steinkohlenteermenge an (etwa 70—80%; im PEARSON'schen Präparat fand Vf. 78%). Zur Bestimmung der in diesem Steinkohlenteer, Kp. zwischen 160° und 270—280°, enthaltenen Phenole (etwa 20% des Öles) werden 10 ccm des extrahierten Teers mit 10 ccm NaOH, D. 1,115, durchgeschüttelt, in einem in $^1/_{10}$ ccm eingeteilten Cylinder mit 3 ccm HCl, D. 1,18, behandelt und nach dem Durchschütteln an einem warmen Ort stehen gelassen. Aus der bei 15° abgelesenen Menge des abgeschiedenen Öles berechnet man den Prozentgehalt an Phenolen. In der ausgeätherten wss. Lsg. zers. man die enthaltene Seife mittels überschüssiger H_2SO_4 und bestimmt die Gewichtsmenge des abgeschiedenen, gewaschenen, abfiltrierten und getrockneten Harzes. — Die gefundenen, auf je 100 ccm Kreolin bezogenen Zahlen v lassen sich nach der Formel x (Prozentgehalt) $= \frac{1000 \times v}{D}$ in die entsprechenden Prozentgewichtsmengen umrechnen. — Vf. giebt sodann noch Vorschriften zur Darst. verschiedener Kreoline (vgl. Tabelle I) u. zieht zum Vergleich noch zwei im Handel befindliche gute Kreolinsorten A u. B (vergl. Tabelle II) heran:

Tabelle I.

	Venetianisches Terpentin	NaOH-Lösung, D. 1,332	Steinkohlenteer, D. 1,03 bis 1,035	Kolophonium	Rinderfett
1. Italienisches Kreolin . . .	250 g	70 g	775 g	—	—
2. Gewöhnliches Kreolin . .	—	90 g	780 g	200 g	—
3. Festes Kreolin, F. 55—58°.	70 g	90 g	750 g	60 g	80 g

Tabelle II.

	NaOH			Steinkohlenteer	Kp. des Teers. Grade	Phenole (Kresole)	Harz
	Unverseiftes	Verseiftes	Gesamt				
Kreolin A.	1,76	0,96	2,72	77	180—270	12	17,5
Kreolin B.	2,96	0,32	3,28	66	170—260	16	27,3
Italienisches Kreolin .	1,84	0,76	2,6	76	160—270	16	19,0

Zur Darst. selbst wird das betreffende Harz bei 100° mit der NaOH, die zweckmäfsig zuvor von den dieselbe verunreinigenden Salzen befreit wird, verseift, mit dem auf 70—80° erhitzten Steinkohlenteer versetzt, bei 100° durchgemischt und schliefslich filtriert. (Zeitdauer der Herstellung 30—40 Minuten.) Das feste Kreolin ist besonders geeignet für die Händedesinfektion etc. bei Operationen. (Giorn. Farm. Chim. **51**. 289—95.) Roth.

Johannes Sisius, *Über das spezifische Gewicht und den prozentischen Wassergehalt des Milchplasmas.* Im Anschlufs an seine frühere Arbeit und diejenige von Gutzeit (Milch-Ztg. **17**. 272; **30**. 513; C. **93**. II. 110; **1901**. II. 744) legt Vf. die Beziehungen der D. des Plasmas für die Beurteilung von Milchproben dar. Es wird auf rechnerischem Wege ermittelt, ob es für die D. und den Fettgehalt in der vom Vf. früher entworfenen Formel entsprechende Werte gäbe, die sich bei der Entrahmung der Milch nicht ändern, wohl aber bei der „Verwässerung" (oder Eindickung). Nach den mathematisch entwickelten Formeln scheint der Wassergehalt des Plasmas im Verhältnis zur Milch bei der Magermilch eine ganz geringe, beim Rahm eine etwas erheblichere, mit steigendem Fettgehalte immer deutlicher werdende Verminderung zu erleiden. (Milch-Ztg. **31**. 417—19. 5/7. Milchwirtsch. Unters.-Stat. Kiel.) Proskauer.

Rich. Braun, *Untersuchungen über ein $12^1/_2$ Jahre altes, ausgefrorenes Bier.* Das hier beschriebene Bier war nach dem Dekoktionsverf. gebraut und hatte eine ursprüngliche Konzentration von 12° Ball. Geschmack und Geruch waren einem Südwein ähnlich, aufserdem ersterer stark säuerlich. Im Vergleich mit einem stark eingebrauten Tafelbier, das im Jahre 1867 von L. Aubry untersucht wurde, besafs das ausgefrorene Bier nach der Analyse von A. Lang folgende Zus.:

	D.	Wirkl. Extrakt	A.	A.:Extrakt	Konzentr. d. Stammwürze	Wirkl. Vergärungsgrad
Ausgefr. Bier	1,03458	11,87%	7,66%	1 : 1,55	25,61%	53,65%
Tafelbier . .	1,036	10,35 „	7,00 „	1 : 1,48	24,0 „	56,87 „

	Scheinbarer Vergärungsgrad	Maltose des Bieres	S. als Milchsäure	Asche	N	Proteïde
Ausgefr. Bier	66,49%	3,22%	0,4%	0,37%	0,12%	0,75%
Tafelbier . .	—	3,40 „	—	0,30 „	0,11 „	0,68 „

Die vom Vf. ausgeführte mkr. Unters. des Bieres ergab als Ursache der Trübung das reichliche Vorkommen von Milchsäurebakterien und wilder Hefe, sowie von Saccharomyces apiculatus in geringer Zahl. Außerdem fanden sich darin nicht selten flockige Eiweißausscheidungen und Glutinkörperchen. Ob die Organismen schon in dem Biere während des Ausfrierens vorhanden, oder erst nachträglich beim Umfüllen, das vor ca. 5 Jahren zum letzten Male geschah, in das Bier hineingeraten waren, ließ sich nicht entscheiden. Die gefundenen Organismen hatten sich aber mindestens 5 Jahre lang in dem Biere trotz des hohen Alkoholgehaltes am Leben erhalten, wie dies eine Einimpfung des Bierabsatzes in Würze bewies. Von speziellem Interesse ist das Vorkommen und die Widerstandsfähigkeit des S. apiculatus. (Z. ges. Brauw. **25**. 409—10. Wiss. Stat. f. Brauerei München.) Proskauer.

Philip Schidrowitz, *Chemie des Whisky*. Vf. hat, teilweise mittels verbesserter, eigens für den vorliegenden Zweck neu ausgearbeiteter Methoden, eine Reihe von Whiskyproben unter besonderer Berücksichtigung ihrer Herkunft, ihres Alters und der Art ihrer Lagerung eingehend analysiert, und zwar wurde bestimmt der Gehalt derselben an Alkohol, Fuselöl, an Estern, flüchtigen und nicht flüchtigen SS., an Furfurol, sonstigen Aldehyden und an Extraktivstoffen; die Ergebnisse der einzelnen Analysen sind in einer Tabelle zusammengestellt und müssen im Original eingesehen werden. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 814—19. 30/6. [2/6.*].) Henle.

Siro Grimaldi, *Über eine Verfälschung von Kreidekäse* (*cacio di creta*). Während bisher bei dem echten sogenannten Käse delle Crete Senesi aus der Umgegend von Siena Verfälschungen kaum beobachtet wurden, stieß Vf. auf einen derartigen Käse, der neben 64,28% organischer Substanz 35,72% fremde mineralische Bestandteile enthielt. Die letzteren bestanden aus 21,82% SiO_2, 9,73% Al_2O_3, 2,77% Fe_2O_3, 50,05% CaO, 1,75% MgO, 1,12% SO_3 und 1,87% H_2S, entsprachen demnach der Zus. einer Art rasch bindenden Schlackencements. Die Käsesubstanz selbst zeigte die Beschaffenheit eines echten halbfetten Kreidekäses — Gewichtsverlust bei 100° 14,76% und Fettgehalt 17,47% —, erwies sich aber als stark durch Fäulnis infolge Überreife etc. zersetzt. Die Gesamtsäure betrug, als Milchsäure ausgedrückt, 7,05% u. die flüchtige S., als Buttersäure ausgedrückt, 0,288%. (Staz. sperim. agrar. ital. **35**. 369—74. 18/7. [Mai.] Siena. Städt. chem. Lab.) Roth.

Pharmazeutische Chemie.

F. Kraft, *Untersuchung des Extractum filicis*. In einem guten Filixextrakt (aus Aspidium filix mas) sind folgende sieben verschiedene Verbb. durchschnittlich in folgendem Prozentgehalt enthalten: *Filixsäure* 3,5%, *Flavaspidsäure* 2,5%, *Albaspidin* 0,05%, *Aspidinol* 0,1%, *Flavaspidinin* 0,1%, *amorphe Säure* 5%, *Filixnigrine* 6%. — Flavaspidsäure, Albaspidin u. Aspidinol sind durch die Arbeiten von Boehm u. Hausmann (Arch. der Pharm. **237**. 544; C. **99**. II. 919) bereits bekannt. Albaspidin war in den Extrakten, mit einer Ausnahme, in kaum nachweisbarer Menge enthalten. Die Flavaspidsäure läßt sich weit leichter, als nach dem Verf. von Boehm, durch einfaches Krystallisierenlassen des Boehm'schen Rohfilicins aus CS_2 gewinnen; die leichte Krystallisierbarkeit aus CS_2 ist für diese Verb. (F. 155°) charakteristisch, sie ist in 30 Tln. h. CS_2 l. und krystallisiert zu 85% beim Erkalten der Lsg. wieder

aus. — Flavaspidinin begleitet die Flavaspidsäure in geringer Menge und ist dieser sehr ähnlich; es ist in CS_2 noch schwerer l. als die Flavaspidsäure und krystallisiert aus Essigäther in farblosen Prismen, F. 199°, ll. in Bzl., Chlf., Essigäther, Aceton, Amylalkohol, schwerer in Ä., wl. in A. und CS_2, fast unl. in Methylalkohol und PAe., l. in Alkalien, zers. Alkali- und Erdalkalicarbonat. — Filixnigrine sind Umwandlungsprodd. der sechs übrigen Bestandteile, braune bis schwarze, amorphe, teilweise unschmelzbare Pulver von verschiedener Löslichkeit, die sich von den übrigen SS. durch ihre Unlöslichkeit in PAe. und ihre Wirkungslosigkeit auf den Tierkörper unterscheiden.

Die amorphe Säure ist der Hauptbestandteil des Extraktes und der Träger der anthelmintischen Wirkung desselben. Hellbräunlich gelbes, amorphes Pulver, F. ca. 60°, sll. in Aceton, Chlf., Essigäther, Ä., Bzl., CS_2, CCl_4, Amylalkohol u. Eg., zwl. in PAe. und A., wl. selbst in h. Methylalkohol, unl. in W., zeigt ausgesprochen sauren Charakter, löst sich in Alkalien und Erdalkalien, zers. Alkali- und Erdalkalicarbonate und wird aus den gelben, sich rasch zers. Lsgg. durch SS. wieder gefällt. Ammoniakalische Silberlsg. und FEHLING'sche Lsg. werden auch beim Erhitzen nur wenig (wahrscheinlich durch die vorhandenen Zersetzungsprodd.) reduziert; in der alkoh. Lsg. erzeugt $FeCl_3$ einen amorphen, rotbraunen Nd. Die amorphe S. mufs in w. PAe. völlig l. sein, ferner bereits in der Kälte in gleichen Gewichtsteilen CS_2, Essigäther und Ä.; diese letzteren Lsgg. dürfen auch bei längerem, selbst mehrwöchentlichem Stehen an einem kühlen Ort keine krystallinischen Ausscheidungen geben. Sie ist von sämtlichen Extraktsäuren weitaus die zersetzlichste; ihre Acetonlsg. wird schon beim Stehen unter Abscheidung von Filixsäure zum Teil zers. In trockenem Zustande ist die S. dagegen vollkommen beständig. Bei der Alkalischmelze liefert die amorphe S. sämtliche, bei der Schmelze der Filixsäure von BOEHM aufgefundene Körper und aufserdem den Methylphloroglucinmethyläther vom F. 118 bis 119° und eine S. vom F. 137°. Hieraus ergiebt sich, dafs die amorphe S. ein gröfseres Mol. besitzt, als die Filixsäure; möglicherweise schliefst sie sich der Filixsäure als weiteres Homologes mit vier Butanonringen an (vgl. BOEHM, LIEBIG's Ann. **318**. 253; C. **1901**. II. 1344).

Die amorphe S. hat sich in einer Dosis von 0,5 g als Bandwurmmittel gut bewährt. Ihre Eigenschaft, sich in Lsg. spontan zu spalten, erklärt auch die Thatsache, dafs Filixextrakte nach längerem Lagern Filixsäure ausscheiden und nach und nach unwirksam werden. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **40**. 322—26. 12/7. Brugg.)

DÜSTERBEHN.

J. Boes, *Über den Citronensaft mit Schalenaroma.* Für die Beurteilung eines derartigen Citronensaftes aus Messina, — gelbliche, schwach nach Citronen riechende und stark aber angenehm sauer schmeckende Fl., — dürften folgende Zahlen von Wert sein. Die verwendeten Früchte waren von November bis März geerntet. 100 ccm Saft enthielten: 9,04—9,64 g Trockenrückstand, 1,30—2,00 g säurefreies Extrakt, 0,292—0,503 g Asche (entsprechend 7—7,1 ccm n. Alkali), 6,26—8,28 g Citronensäure, 0,0175—0,02816 g P_2O_5, 0,025 g Salicylsäure, die n. Menge Pektinstoffe und Spuren von flüchtigen SS. A. und Weinsäure waren nicht vorhanden. D^{15}. 1,032—1,040. (Apoth.-Ztg. **17**. 483. 12/7.) DÜSTERBEHN.

P. Welmans, *Über Siccole.* Vf. macht in Erwiderung auf die Entgegnung des med.-chem. Instituts Sicco (S. 469) darauf aufmerksam, dafs aufser dem Glycerin auch die höherwertigen AA., z. B. die Zuckerarten, fähig seien, mit Magnesiumoxyd derartige Alkoholate zu bilden. An Stelle von Glycerin kann Rohrzucker, Traubenzucker, Glucosesirup, Milchzucker, auch Dextrin, l. Stärke, Eiweifs, Honig etc. genommen werden. Hierfür wird vom Vf. eine Reihe von Vorschriften mitgeteilt. Lävulose scheint die einzige Zuckerart zu sein, die keine Verb. mit MgO eingeht.

Zum Schlufs folgen einige persönliche Bemerkungen. (Pharm. Ztg. **47**. 567—68. 19/7. Köln.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Bromsalztabletten*, nach Angabe von DR. RITTER von der Hofapotheke in Dresden hergestellt, sind 1 g, bezw. 0,5 g schwere Tabletten aus 40 Tln. KBr, 40 Tln. NaBr und 20 Tln. NH_4Br, bezw. 40 Tln. KBr, 30 Tln. NaBr, 20 Tln. NH_4Br und 10 Tln. Coffeïn. natrio-bromat., die ev. mit etwas Pfefferminzöl aromatisiert werden. — *Ergotinum Lipsiense* ist ein nach den Angaben von C. STICH durch DR. KUNZE, Hirschapotheke Leipzig, dargestelltes Mutterkornpräparat, D^{15}. 0,9899, das pro 100 ccm (ohne Glycerinzusatz) 0,816 g Extrakt und 0,02 g Asche enthält, und in dem Sphacelinsäure und Sclerotinsäure, Kohlehydrate und Farbstoffe (bis auf Spuren des gelben) fehlen. — *Furolseife* wird eine Bierhefe enthaltende Seife genannt, die Apotheker BONACCIO in Genf in den Handel bringt. — *Hopogansauerstoffpastillen*, fabriziert von KIRCHHOFF und NEIRATH, Berlin N., bestehen aus Magnesiumsuperoxyd und Milchzucker und sollen, mit W. eingenommen, im Magen O entwickeln. — *Hydrargyrum lacticum* (C. **1902**. I. 1172) wird nach GUERBET in der Weise dargestellt, dafs man frisch gefälltes, gelbes HgO (in geringem Überschufs) in der mit dem zehnfachen Volum W. verd und zuvor $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden erhitzten Milchsäure löst, die Lsg. bei möglichst niedriger Temperatur eindunstet und das sich abscheidende Salz zur Entfernung einer geringen Menge Oxydulsalz umkrystallisiert. Farblose, in W. ll. Nadeln von der Zus. $Hg(C_3H_5O_3)_2$. Beim Erhitzen der Lsg. geht das Salz nach und nach unter Entw. von CO_2, und B. von Acetaldehyd und Milchsäure in die Oxydulverb. über, weshalb die wss. Lsgg. des Salzes k. zu bereiten sind und nicht sterilisiert werden dürfen. — *Ulmarène* nennt die Société Parisienne des produits chimiques de Montereau ein Gemisch von Salicylsäureestern höherer aliphatischer AA., das in Form von Kompressen angewendet wird. — *Wismol* (S. 471) wird vom Fabrikanten als „Magneso-Bismutum oxygeniens" bezeichnet; es soll 25 °/₀ Wismutoxyd (neben Magnesiumsuperoxyd?) enthalten und ein alkal. reagierendes, gelblich weifses, geruch- und geschmackloses, unl., absolut ungiftiges Pulver vorstellen. (Pharm. Ztg. **47** 561—62. 16/7.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

John Walther Leather, *Die Probenahme von Böden*. (J. Chem. Soc. London **81**. 883—87. Juli. Indien. Dehra Dun. — C. **1902**. II. 398.) FAHRENHORST.

Henry C. Myers, *Die Zuckerrübe als Verbesserer unfruchtbarer und alkalireicher Gegenden. II.* In der vorliegenden Abhandlung wird über Kulturverss. berichtet, die in virginischen Alkaliböden mit der Zuckerrübe angestellt worden sind. Durch dieselben wird die früher (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 445; C. **1901**. II. 243) vom Vf. ausgesprochene Ansicht, dafs sich die Zuckerrübe allgemein als Verbesserer von Alkaliböden vorteilhaft verwenden läfst, bestätigt. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 834—38. 30/6. [23/5.*] New-York.) ALEXANDER.

Adolfo Linari, *Der Kastanienbaumhumus oder „pulesco"*. Das infolge von Caries in Verwesung übergegangene Holz von besonders älteren Kastanienbäumen wird vielfach zur Kultur zahlreicher Pflanzen, wie Camelien, Azaleen, Rhododendron, sowie Pflanzen überhaupt benutzt, die auf humusreichem Boden und an schattigen, kühlen Orten gedeihen, und zwar ohne Zusatz anderer Düngemittel. Im Gegensatz zu früheren Annahmen läfst sich zu gleichem Zweck statt des „pulesco" genannten Humus auch andere humusreiche Erde mit gleichem Erfolg verwenden. Die Zus. des Kastanienbaumhumus ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Lufttrockene Substanz			Bei 105—110° getrocknete Substanz		
	Maximum	Minimum	Mittel v. 6 Proben	Maximum	Minimum	Mittel v. 6 Proben
W. in der frisch vom Stamm genommenen Probe	93,16	40,004	66,604	—	—	—
W. in der im lufttrockenen Zustand in den Handel kommenden Substanz	23,616	14,64	18,925	—	—	—
Asche	12,442	2,324	8,592	14,575	2,967	10,533
SiO_2 und Sand	9,02	1,29	5,411	10,567	1,647	6,6055
Stickstoff	0,721	0,581	0,6175	0,943	0,674	0,7644
Phosphorsäureanhydrid	0,078	0,0272	0,0485	0,1021	0,03234	0,06009
Kaliumoxyd	0,3321	0,05257	0,24815	0,389	0,0671	0,30366
Calciumoxyd	1,888	0,39937	0,98815	2,471	0,509	1,229
Organische Substanz, ber. aus der Differenz	75,988	67,264	72,483	97,033	85,425	89,4669

Die große Verschiedenheit in der Zus. des „pulesco" erklärt sich daraus, daß an Intensität und Zahl sehr wechselnde Partikelchen demselben beigemischt sind. Der hohe Wassergehalt der frisch vom Stamm abgenommenen Probe ist von der schwammartigen Absorptionswirkung dieses Humus im frischen Zustand bedingt und hängt natürlich von den äußeren Bedingungen, der Temperatur, dem hygrometrischen Zustand der Luft, dem Stand der Kastanienbäume, dem Erdboden, ab. — Jedenfalls ist das Fertilisierungsvermögen des „pulesco" bedingt durch seinen Gehalt an Stickstoff (wohl zu 0,0014% als ammoniakalischer N anzunehmen) und an Kaliumoxyd; P_2O_5 ist, wenn auch in leicht assimilierbarer Form, kaum in genügender Menge vorhanden; denn Zugabe von Kalkphosphaten erhöhte die Vegetation, während N- und K-Dünger ohne Einfluß waren. (Staz. sperim. agrar. ital. 35. 279—88. 18/7. [Mai.] Florenz. Techn. Inst.) **Roth.**

Carlo Formenti, *Chemisches Studium über die zur Knopffabrikation verwandten Corozanußsamen.* Verschiedene Vorschläge zur Ausnützung der Rückstände. Nach einem kurzen historischen Rückblick und nach einer Beschreibung der Steinnuß in botanischer und industrieller Beziehung geht Vf. auf ihre Verarbeitung ein und regt für die noch wenig rationell verwerteten Rückstände ihre

	Wsser	Asche [1]	Löslichkeit in W. bei 100°	Ätherextrakt
a. Lufttrockene Substanz	15,0	1,3	7,1	0,72
b. Getrocknete Substanz	—	1,53	8,35	0,85

	Eiweiß	Mannose ohne Druck	Mannose unter Druck	Ausbeute an Mannosehydrazon
a. Lufttrockene Substanz	6,25	26,0	36,0	53,0
b. Getrocknete Substanz	7,31	30,6	42,35	—

[1]) Die Asche enthielt Al, K und sehr wenig Mg, viel Phosphorsäure, wenig HCl und H_2SO_4.

Verwendung als *Futtermittel*, gemischt mit Ölkuchen, Blutmelasse etc., an. Auch dürfte sich bei dem hohen Gehalt der Steinnufssamen an Mannose (vergl. die ihre Zus. angebende Tabelle), bezw. an Mannan oder Mannocellulose vielleicht eine Gewinnung dieses vergärbaren, bisher technisch noch nicht verwerteten Zuckers rentieren. Die an Knopffabrikabfällen ausgeführten Analysen ergaben obige Zahlen in Prozenten. (Staz. sperim. agrar. ital. **35**. 229—40. 18/7. Mailand.) Roth.

Analytische Chemie.

Heinrich Goeckel, *Die präzise Definition von chemischen Mefsinstrumenten, ein wichtiger Faktor zur Wertsteigerung analytischer Arbeit.* (Vergl. Chem.-Ztg. **25**. 1084; C. **1902**. I. 89.) Vf. weist aufs neue auf die Wichtigkeit gut definierter Mefsinstrumente hin. (Z. f. angew. Ch. **15**. 707—15. 15/7. [22/5.*] Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Düsseldorf.) Woy.

Heinrich Goeckel und **Julius Wolf**, *Abänderung des Wiborghkolbens zur kolorimetrischen Schwefelbestimmung.* Der in Fig. 18 abgebildete Wiborghkolben ist dadurch gekennzeichnet, dafs der Erlenmeyerkolben nach oben trichterförmig erweitert und im oberen Teil seines Halses mit einer Rille versehen ist, welche durch eine zweite Rille oder ein Loch im Hals des eingeschliffenen Aufsatzes die Einführung einer in den Kolben zu bringenden Fl. ermöglicht. Die Vorteile dieser Abänderung sind: geringe Zerbrechlichkeit des Kolbens; vollständig dichter Abschlufs; Vermeidung des Ansammelns von Gasblasen in dem Zuführungsrohr und Unmöglichkeit des Zurücksteigens von Fl. aus dem Kolben nach dem Zuführungsteil.

Diese Form der Zuführung von Fl. ins Innere eines App. in vorstehend beschriebener Ausführung läfst sich auch anderen Ortes anbringen, so beispielsweise an den Kolben zur Bestimmung von As oder N etc. Der App. ist zu beziehen von Dr. Sauer u. Dr. Goeckel, Berlin W., Wilhelmstrafse 49. (Stahl u. Eisen **22**. 671. 15/6.) Hesse.

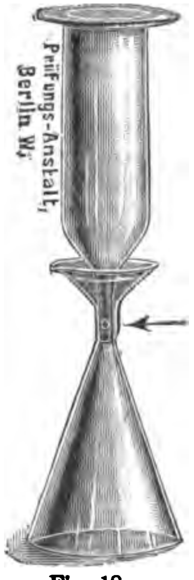


Fig. 18.

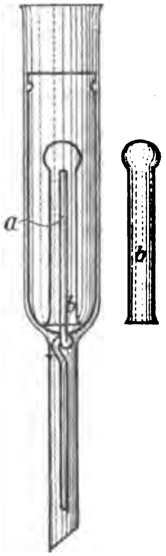


Fig. 19.

G. Schüle, *Modifizierter Soxhlet'scher Apparat.* Der neue App. (Fig. 19) ermöglicht es, bei der Unters. von Butter W., Fett und Caseïn + Milchzucker in ein u. derselben abgewogenen Menge Butter zu bestimmen. *a* ist die Absaugeröhre, *b* die oben geschlossene Aufsaugeröhre. Erstere ist mit dem Einsatse fest verbunden. Auf dem Grunde des Apparates wird eine allseitig dicht schliefsende Aufsauge-, bezw. Filtrierschicht angebracht. Die Einschnürung am oberen Rande des App. hat den Zweck, bei horizontaler Lage des App. ein Herausfliefsen von Fett zu verhindern. Zu beziehen durch F. Mollenkopf in Stuttgart. (Chem.-Ztg. **26**. 653. 16/7.) Woy.

Bordas, *Die bakteriologische Analyse der Trinkwässer.* Bei der Kultur der anaeroben Keime im W. benutzt Vf. Röhrchen mit einem Ansatz. Durch jeweilige

Verbindung dieser Ansätze und der Rohröffnungen wurden die Röhrchen gleichsam zu einer Batterie vereinigt, durch welche dann gut gereinigtes Wasserstoffgas geleitet wird. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 249—50. 15/7.) Woy.

C. Glücksmann, *Über das Jodeosin als Indikator der titrimetrischen Sättigungsanalyse.* (Vergl. S. 476). Wss. reine Arsenigsäurelsgg. verhalten sich sowohl dem Methylorange wie dem Jodeosin gegenüber neutral. Arsenigsaure Alkalien können demzufolge durch Titration mit gestellter Salzsäure direkt auf ihren Alkaligehalt geprüft werden. In der Fowler'schen Lsg., welche aufser Kaliumarsenit noch Kaliumcarbonat enthält, läfst sich der Alkaligehalt direkt durch Titration mit Salzsäure, Jodeosin als Indikator, bestimmen.

Kieselsäure ist gegen Lackmus, Methylorange, ebenso gegen Jodeosin indifferent, so dafs der Alkaligehalt vom Wasserglas direkt titrierbar ist. Aus gleichem Grunde wird bei der Titration von Wässern nicht nur die als Carbonat gebundene Menge der Basen bestimmt, sondern auch die an Kieselsäure gebundene. (Z. Österr. Apoth.-V. **40**. 793—95. 12/7. Chemisch-pharmazeutisches Lab. des Allgem. österr. Apotheker-Vereines.) Woy.

Auguste F. Leuba, *Nachweis von Salpetersäure in Gegenwart von Ferro- oder Ferricyanalkali.* Man entfernt die Ferro- oder Ferricyangruppe durch Zusatz einer konz. Kadmiumchloridlsg. und prüft das klare Filtrat mit konz. Schwefelsäure und Ferrosulfat. Salpetrige S. ist auf gleiche Weise nachweisbar. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 258. 15/7. Univ. Genf.) Woy.

Conrad Stich, *Phosphornachweis bei Terpentinölmedikation.* Vf. hat in 2 Vergiftungsfällen — einer verlief letal —, in denen der P anfangs durch die Leuchtprobe deutlich erkannt worden war, und diese Art des Nachweises weiterhin infolge der späteren Terpentinölmedikation versagte, dieses Gift auch in dieser Periode in den Fäces (150 g) und der zerkleinerten Leber (200 g) dadurch nachgewiesen, dafs er diese Objekte mehrfach mit je 250 g Bzl. ausschüttelte, das Bzl. abfiltrierte, sodann abdestillierte und die unter guter Kühlung gewonnenen Destillate unter Zusatz von etwas Terpentinöl durch einen mäfsigen Luftstrom verdunstete. Es blieben zwar nur einzelne verzweigte Krystallskelette (im Original durch eine Abbildung wiedergegeben) zurück, welche die sekundären Wachstumsansätze (im Original durch 2 Abbildungen veranschaulicht), wie sie beim Verdunsten konz. Lsgg. von P in Benzolterpentin oder auch in CS_2 beobachtet werden, zeigen, doch konnte die Krystallisation durch alkoh. Silberlsg. deutlich als P charakterisiert werden. (Pharm. Ztg. **47**. 567. 19/7. Leipzig. Analyt. Lab. d. städt. Krankenhauses.) Düsterbehn.

Auguste F. Leuba, *Über Einflufs des Ferrocyankaliums auf die Fällbarkeit der Phosphorsäure durch Ammonmolybdat.* Durch die Ggw. von Ferrocyankalium wird die Fällung des gelben Ammonphosphormolybdats in salpetersaurer Lsg. verhindert, indem sich ein dicker, braunroter Nd. bildet, der angeblich $Mo(OH)_4$ sein soll. Dieser Nd. ist in der Wärme in überschüssiger HNO_3 l., wobei die braune Färbung bestehen bleibt, und ll. in Sodalsg. Neutralisiert man letztere Lsg. genau durch HNO_3 und erwärmt leicht, so fällt das gelbe Ammonphosphormolybdänsalz aus. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 257. 15/7. Univ. Genf.) Woy.

Henry D. Dakin, *Titrimetrische Bestimmung der Doppelphosphate von Ammonium mit Kadmium, Kobalt, Mangan und Zink.* Die gewichtsanalytische Bestimmung von Cd, Co, Mn und Zn als Phosphate giebt sehr genaue Resultate (vergl. Z. anal. Ch. **39**. 784; C. **1901**. I. 276). Schneller ist jedoch die titrimetrische Bestimmung des Nd. durch Lösen desselben in einen Überschufs von $^1/_{10}$ n. S. und Rücktitration,

Methylorange als Indikator. Das Ende der Titration ist erreicht, sobald das gesamte Metall in Sulfat oder Chlorid und die Phosphorsäure in Monophosphat übergegangen ist, $M''(NH_4)PO_4 + H_2SO_4 = M''SO_4 + (NH_4)H_2PO_4$.

Die Fällungsweise des Kadmiums nach Austin (Am. J. Science, Silliman [4] 8. 206; C. **99**. II. 791) giebt, wie Miller u. Page (Z. anorg. Ch. **28**. 233; C. **1901**. II. 1181) gefunden haben, und Vf. bestätigt, zu niedrige Resultate. Das k. gefällte, bei Wasserbadtemperatur getrocknete Kadmiumammoniumphosphat hat 1 H_2O. Man fälle k., wasche mit einer k. 1%igen Lsg. von Diammoniumphosphat und schliesslich mit A. von wachsender Konz.

Der Nd. des Kobaltphosphats ist so zu lösen, dafs auf je 0,1 g wenigstens 100 ccm Lsg. kommen, alsdann ist der Endpunkt der Titration deutlich daran zu erkennen, dafs ein weiterer Zusatz von Alkali keine hellere Nüance der durch Methylorange bedingten Farbe der Lsg. hervorbringt. Mangan und Zink sind bei einer unter 25° liegenden Temperatur zu titrieren. (Z. anal. Ch. **41**. 279—84. Juli.) Woy.

William Ackroyd, *Über den Marsh-Berzelius'schen Arsenniederschlag.* Vf. hat beim Nachweis sehr geringer Mengen Arsen nach Marsh-Berzelius drei verschiedene Erscheinungsformen des Arsennd. beobachtet, die er als 1. brauner, 2. blauer und 3. gemischter Nd. bezeichnet. Aus organischen Materialen wurden immer braune, aus anorganischen Substanzen dagegen blaue oder gemischte Spiegel erhalten. Die blauen Spiegel setzen sich näher am Entwickler ab, als die braunen. Vf. schliefst daraus, dafs die blauen Spiegel aus gröfseren Partikeln bestehen. In den Löslichkeitsverhältnissen sind keine Verschiedenheiten vorhanden. Die B. der verschiedenen Spiegel hängt von der Stärke des H-Stromes u. der Schnelligkeit der Entwickelung von AsH_3 ab. Bei sehr langsamer Entwickelung von AsH_3 entstehen nur braune Spiegel. Die Beobachtungen beweisen die Berechtigung der Forderung, dafs für quantitative Vergleiche nur gleichmäfsig braune Spiegel benutzt werden dürfen. (J. Soc. Chem Ind. **21**. 900—1. 15/7. [26/5.*] Yorkshire.) Alexander.

F. W. Richardson, *Methoden zur Bestimmung von Arsen in Malzflüssigkeiten etc.* Wegen des starken Schäumens der Fl. u. gelegentliche Entwickelung von H_2S kann man in Bier und anderen Malzflüssigkeiten direkt nach Marsh-Berzelius keine genauen Besimmungen von Arsen erzielen. Die organische Substanz mufs vorher durch Behandlung mit HNO_3 und H_2SO_4 zerstört werden. Im Rückstande können kleine Mengen As besser nach der Gutzeit'schen Methode als nach dem Marsh-Berzelius'schen Verf. nachgewiesen werden. Vf. beschreibt die von ihm für diesen Zweck angewandten App. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 901—2. 15/7. [26/5.*] Yorkshire.) Alexander.

H. Cormimboeuf, *Die Bestimmung des Vanadins.* Die von Truchot (Ann. Chim. anal. appl. 7. 165; C. **1902**. I. 1423) mitgeteilte Bestimmungsmethode von Vanadin veranlafst den Vf., seine seit vielen Jahren benutzte Methode zu veröffentlichen, welche eine Vervollkommnung der von Roscoe angegebenen Methode ist. Das Vanadin wird in vanadinsaures Alkali übergeführt, die wss. Lsg. filtriert, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und durch Bleiacetat gefällt, wobei die Vanadinsäure vollständig ausgefällt wird. Der Nd. von Bleivanadat hat keine konstante Zus. Man filtriert ihn durch ein gewogenes Filter, wäscht mit schwach essigsaurem W. gut aus, trocknet bei 100°, wägt, löst ihn vom Filter ab, pulverisiert ihn gut und löst einen aliquoten Teil in W. durch Zugabe von etwas Salpetersäure. In dieser Lsg. fällt man das Blei als Sulfat, dampft das Filtrat ein und glüht den Rückstand in gewogenem Porzellantiegel bis zum Vertreiben der Schwefelsäure. Es hinterbleibt reine Vanadinsäure, welche auf den Gesamtnd. umgerechnet wird. Diese Methode ist sicher, schnell und verhältnismäfsig einfach. Die Abscheidung als Ammonvanadat

aus einer Chlorammoniumlsg. ist ganz unsicher, wenn nicht ganz bestimmte Konzentrationsverhältnisse genau innegehalten werden. (Ann. Chim. anal. appl. 7. 258—60. 15/7.) Woy.

Emm. Pozzi-Escot, *Über einige qualitative Reaktionen, welche den reduzierenden und oxydierenden Diastasen eigen sind.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 479; C. **1902**. I. 769; C. **1902**. II. 137. 142 u. 291.) Reduktasen zersetzen lebhaft H_2O_2, sie geben mit H_2O_2 und Guajaktinktur keine Reduktion. Man prüfe, ob eine vegetabilische Substanz auf Eisenchlorid oder Ferricyankalium einwirkt oder bei Luftabschlufs Indigo oder Lackmus reduziert. Durch gleichzeitige B. von H_2S aus pulverförmigem Schwefel in Ggw. von NaF ist die Anwesenheit einer Reduktase bewiesen. Oxydasen bläuen wiederum Guajaktinktur, auch in Abwesenheit von H_2O_2. Von Benutzung des Griess'schen Reagenzes und des Metaphenylendiamins rät Vf. ab. Die Oxydasen wandeln Phtalin wieder in Phtaleïn um. Vermutlich werden eine grofse Zahl von Diphenolen und Amidophenolen sich in gleicher Weise benutzen lassen. In der lebenden Zelle halten sich beide Diastasenarten meist das Gleichgewicht. Man wird daher bei der Prüfung dieses Gleichgewicht dadurch möglichst zu stören suchen müssen, dafs man auf Reduktasen möglichst unter Luftabschlufs und Ausschlufs aller Sauerstoffquellen prüft, auf Oxydasen hingegen unter Luftzuführung. (Ann. Chim. anal. appl. 7. 260—62. 15/7. Lab. Jacquemin. Mazéville.) Woy.

Eduard Hirschsohn, *Über eine neue Reaktion des Chinins und Chinidins.* Eine neutrale Chinin- oder Chinidinlsg. (Sulfat oder Hydrochlorid) färbt sich, ähnlich wie Aloëlsgg. (Pharm. Centr.-H. **42**. 63; C. **1901**. I. 539), mit je 1 Tropfen 2%ig. H_2O_2- und 10%ig. $CuSO_4$-Lsg. in der Siedehitze mehr oder weniger intensiv himbeerrot. Die Farbe geht bald durch Blauviolett in Blau u. nach einiger Zeit in Grün über. Unter den gleichen Bedingungen gaben Thallinsulfat und -tartrat eine zwiebelrote, Kairin eine intensiv blaue und Asparagin eine hellblaue Färbung. Alle übrigen, vom Vf. in dieser Richtung untersuchten Alkaloide, Glucoside, Bitterstoffe etc. färbten sich nicht oder nur schwach gelb bis braun. Diese Identitätsrk. des Chinins und Chinidins tritt noch in Verdünnungen von 1 : 10000 mit deutlich rotvioletter Farbe ein. Durch gröfsere Mengen anorganischer und organischer SS. und A. wird wie bei der Aloë die Rk. verhindert. (Pharm. Centr.-H. **43**. 367 bis 368. 17/7.) Düsterbehn.

Robert Robertson, *Die Will'sche Nitrocelluloseprobe.* Vf. hat Verss. angestellt, in der Absicht, eine Normale für die Will'sche Nitrocelluloseprobe aufzustellen u. die Empfindlichkeit dieser Probe zu erhöhen. Die Resultate sind graphisch dargestellt. Der angewandte App. entspricht im wesentlichen dem Will'schen Vorschlage. Einige Modifikationen sind durch Abbildungen erläutert. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 819—25. 30/6. [2/6.*] London.) Alexander.

H. Behrens, *Über die Bestimmung der Hauptverunreinigungen des Anthracens.* Die früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 386; C. **1901**. I. 796) angegebenen Reagenzien stellen ein geeignetes Hilfsmittel zur Prüfung des *Anthracens* dar; die Ggw. von weniger als 1% *Carbazol* oder *Phenanthren* kann innerhalb von zehn Minuten festgestellt werden. Zum Nachweis von Carbazol extrahiert man in der Kälte mit Essigester, läfst verdunsten und bringt den Rückstand mit einigen Tropfen desselben Lösungsmittels auf ein Uhrglas; das beim Verdunsten an den Rändern desselben zurückbleibende Carbazol liefert, mit einem Tropfen Nitrobenzol und Phenanthrenchinon versetzt, charakteristische, kupferfarbige Plättchen. — Zur Prüfung auf Phenanthren zieht man mit Bzl. aus und bestimmt mit Hilfe von α-Dinitrophenanthren-

chinon, das in Nitrobenzol gelöst ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 21. 252—53. 15/7. [März.] Delft.) HENLE.

Heinrich Struve, *Die Cholinprobe zur Beurteilung des Kognaks.* Vf. unterscheidet natürliche Kognaks, welche durch Lagerung reinen Weindestillats entstehen, versüfste Kognaks, welche durch Zuckerung u. Färbung des rohen Weinsprits hergestellt werden, u. reine Kunstprodd., die Façon-Kognaks. Die Prüfung eines Kognaks kann durch Expertise durch die Sinne oder durch chemische Analyse erfolgen. Vf. hat seine Verss. über das V. von Cholin u. dessen Nachweis durch die FLORENCE'sche Rk. (Z. anal. Ch. 39. 1; C. 1900. I. 517) fortgesetzt. Wenn man in einem Kognak die Ggw. von Cholin nachweisen kann, so gehört ein solcher Kognak weder zur ersten, noch zur zweiten Klasse, sondern ist unbedingt ein Façon-Kognak. 50 ccm Kognak werden von A. befreit, in einer Porzellanschale unter Zusatz einiger Tropfen verd. Schwefelsäure einige Augenblicke digeriert, darauf unter Zusatz eines Überschusses von zerfallenem Ätzkalk oder Bleioxyd zur Trockne verdampft. Den trocknen Rückstand extrahiert man mit A. (97%), den meist farblosen Auszug verdunstet man, wobei in der Regel ein sehr unbedeutender, gelblich gefärbter Rückstand bleibt. Den in einigen Tropfen W. gel. Rückstand dampft man auf einem Objektglase bei 100° zur Trockne, giebt einem Tropfen der Jodlsg. nach FLORENCE zu u. sucht u. Mikr. die charakteristischen nadelförmigen Jodcholinkrystalle. (Z. anal. Ch. 41. 284—89. Juli [Januar] Tiflis.) WOY.

H. Behrens, *Mikrochemischer Nachweis von Alkylaminen.* Vf. behandelt zunächst die Gruppenrkk. Als Reagenzien dienen Magnesiumacetat und Natriumphosphat, Uranylacetat, Ferrocyankalium und Salzsäure, $PtCl_4$, Jodoplatinate, $PtCl_2$, $PdCl_2$, Chloranil. Sodann werden Rkk. zur Erkennung der Mono- und Diamine gegeben.

Eine charakteristische Rk. des Äthylendiamins gründet sich auf die o-Stellung seiner Amidogruppen. In der Wärme löst Äthylendiamin eine beträchtliche Menge von Phenanthrenchinon. Auf Zusatz von konz. HCl schlägt die Farbe von gelb in schwärzlich-grün um unter Abscheidung grauer Blättchen des Chlorhydrats eines Pyrazins, das in gelben Nädelchen zurückbleibt, wenn man die grauen Blättchen erwärmt oder anhaltend mit W. kocht. Die Polymethylendiamine lösen ebenfalls Phenanthrenchinon. Auf Zusatz von W. scheiden sich grüne Flocken ab, die durch Salzsäure rötlich-gelb gefärbt, aber nicht zu dichroitischen Krystallen umgebildet werden. (Z. anal. Ch. 41. 269—79. Juli (April). Delft. Mikrochem. Lab.). WOY.

Carlo Formenti, *Über den Nachweis von Saccharin in der Milch.* Vf. verfährt zum Nachweis von Saccharin in Milch (frischer und gekochter, sowie vermischt mit Kaffee, Schokolade etc.) folgendermafsen: 100 ccm der betreffenden Probe werden in einem Becherglase mit 1 ccm Essigsäure vom spez. Gew. 1,038 etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade stehen gelassen. In wenigen Augenblicken bildet sich ein dickes Koagulat, das in sich die Eiweifsstoffe, das Caseïn und das Fett, aber nicht das etwa vorhandene Saccharin schliefst. Nach dem Absetzen des Koagulats filtriert man, zweckmäfsig in der Wärme, dekantiert und wäscht schliefslich mit etwas sd. W. Das bei reiner, nicht versüfster Milch geschmacklose Filtrat besitzt bei mit Saccharin oder auch mit Zucker versetzter Milch einen süfsen Geschmack. Man schüttelt das Filtrat im Scheidetrichter nach Hinzufügung von 5 ccm verd. H_2SO_4, D. 1,134, wiederholt mit 50 ccm Ä. + PAe., eventuell unter Zusatz von etwas A., aus und prüft den Verdampfungsrückstand, der nur Saccharin enthalten kann, durch den Geschmack, bezw. Nachgeschmack und die für dasselbe charakteristischen Rkk. In dieser Weise gelingt es, noch durch den Geschmack etwas unter 1 mg Saccharin in 100 ccm Milch nachzuweisen. — Was nun die chemischen Rkk. zum Nachweis von

Saccharin betrifft, so bestehen sie bekanntlich meist in der Überführung desselben in Salicylsäure (Ausbeute etwa 77 %). Die von LEYS (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1056; C. **1901**. I. 1246) angegebene Methode versagt nach Vf. bei Mengen unter 15 mg Saccharin, dagegen ist das SCHMITT'sche Verf., modifiziert von TRUCHON und von PINETTE, noch bei nur 1 mg Saccharin verläfslich. Vf. bespricht auch kurz noch die anderen neuerdings zum Nachweis von Saccharin vorgeschlagenen Methoden, stimmt aber dem Urteil von VILLAVECCHIA bei, dafs die schnellste und sicherste Probe noch immer der charakteristische Geschmack des Ätherrückstandes ist. (Boll. Chim. Farm. **41**. 453—58. Juli. [April.] Mailand.) ROTH.

Walther Hempel, *Über die Analyse der Gase durch Verbrennung.* Methan kann in Gasgemischen nur durch Verbrennung bestimmt werden, wofür drei Methoden: 1. Verbrennung durch Explosion, 2. Verbrennung in der Platinkapillare, 3. Verbrennung mittels elektrisch zum Glühen gebrachten Platindrahtes im Gebrauch sind. Alle drei Methoden geben, richtig ausgeführt, befriedigende Resultate. BUNSEN hat gezeigt, dafs die Explosionsanalyse nur richtige Werte giebt, wenn das brennbare Gasgemisch weder zu heftig, noch zu schwach explodiert. Vf. fand, dafs brennbare Gasgemische durch ein glühendes Platinrohr oder an einer glühenden Platinspirale vorbeigeleitet werden können, ohne dafs der Gesamtsauerstoff verbraucht wird, wenn das Gemisch an sich nicht explosionsfähig ist. Bei der Analyse von schlagenden Wettern liefert deshalb die Verbrennung im Platinrohr oder der Platinkapillare nur dann richtige Resultate, wenn entweder ein sehr grofser Überschufs an Sauerstoff vorhanden ist, oder das Gas durch Zusatz von Wasserstoff entzündlich gemacht worden ist. — Die Explosionsanalyse bietet den Vorteil, dafs vollständige Verbrennung garantiert ist, wenn nach derselben noch unverbrannter Sauerstoff gefunden wird. (Z. anorg. Ch. **31**. 445—47. 17/7. [12/4.] Anorg.-chem. Lab. der techn. Hochschule. Dresden.) ALEXANDER.

E. Pflüger, *Die quantitative Analyse des Glykogens.* Vorläufige Mitteilung. Nach BRÜCKE-KÜLZ dargestelltes Glykogen wird selbst von verd. Kalilauge beim Erwärmen rasch zers. Dagegen erleidet Glykogen, welches ohne Anwendung der BRÜCKE'schen Reagenzien, insbesondere ohne Mineralsäuren aus den Organen dargestellt ist, auch bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. Kalilauge keine Zers.; auch wird der Glykogengehalt des Fleisches durch mehrstündiges Kochen mit 30 %iger Kalilauge nicht verändert. Der bisher als Glykogen bezeichnete Stoff ist also nur ein Zersetzungsprod. des wahren Glykogens; Vf. nennt ihn deshalb „Pseudoglykogen." (PFLÜGER's Arch. **90**. 523—24. 16/6. Bonn. Physiol. Lab.) BURIAN.

Erwin Rupp und **Albert Schiedt**, *Über die Jodometrie des Rhodanwasserstoffs.* Die gravimetrische Bestimmung von Rhodanwasserstoff basiert auf der Feststellung der Schwefelsäuremenge, welche bei energischer Oxydation, z. B. mittels Salpetersäure, nach BORCHERS aus dem Rhodanmolekül entsteht. $HCNS + 3O = HCN + SO_3$. Die Vff. suchten sich zu diesem Zwecke einer $^1/_{10}$ n. Jodlsg. als Oxydationsmittel zu bedienen, um dadurch zu einer Rhodanbestimmung zu gelangen, welche die argentometrische Methode von VOLHARD zu ergänzen im stande ist. Es ergab sich, dafs in neutralen Rhodanidlsgg. bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur keine oder nur unbedeutende Jodmengen aufgenommen werden; bicarbonatalkalische Lsgg. dagegen entfärben grofse Jodmengen momentan, erst gegen Ende der Rk. tritt eine Verlangsamung dermafsen ein, dafs Zeitintervalle von 10 Minuten erforderlich sind, um die letzterforderlichen $^1/_{10}$ ccm Jodlsg. zu entfärben. Es wurden demnach Resttitrationen angesetzt, bei denen eine bekannte Menge Rhodanidlsg. mit ca. 1 g reinem $NaHCO_3$ und einem gemessenen Überschufs von $^1/_{10}$ n. Jodlsg. versetzt wurde. Man liefs verschieden lange Zeiten ohne umzuschwenken in gut schliefsenden Glasstopfen-

flaschen stehen und titrierte schliefslich mit $^1/_{10}$ n. Thiosulfat auf farblos. Aus einer Tabelle ist ersichtlich, dafs nach $^1/_2$-stündigem Stehen Konstanz der Resultate eingetreten war. Es entsprechen 20 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlsg. = 2,5 ccm $^1/_{10}$ n. Rhodanlsg. Die Umsetzung verläuft somit nach der Gleichung:

$$KSCN + 8J + 4H_2O = H_2SO_4 + 6HJ + KJ + JCN.$$

Wegen des gebildeten Jodcyans kann Stärkelsg. als Indikator nicht angewandt werden, da dasselbe ebenfalls Jodrk. giebt.

Bestimmung von Rhodanwasserstoff und Salzsäure. Es wurde eine Mischung gleicher Volume $^1/_{10}$ n. NaCl u. Kaliumrhodanidlsg. angewandt. Zunächst wurde die Menge Rhodan und Chlor mit $^1/_{10}$ n. Silberlsg. gefällt und der Ag-Überschufs nach Volhard zurückgemessen. Hierauf wurde Rhodan gesondert mit Jodlsg. im Sinne der obigen angedeuteten Bedingungen bestimmt und daraus die Menge Chlor berechnet.

Bestimmung von Rhodan und Cyanwasserstoff. Es wurde zunächst wieder die Summe beider nach Volhard bestimmt. Da ferner Cyanide gleich Rhodaniden mit Jodlsg. titrierbar sind, sollte durch jodometrische Titration eine zweite Summenbestimmung ausgeführt werden, woraus sich die Komponenten hätten berechnen lassen müssen. Die letztere mufste jedoch infolge der schwankenden Resultate für CN aufgegeben werden. Um Rhodan für sich zu bestimmen, wurde deshalb Cyanwasserstoff durch Weinsäure entfernt und im Rückstand der Rhodanwasserstoff durch Jod oder $AgNO_3$ bestimmt.

Bestimmung von Rhodan-, Cyan- und Chlorwasserstoff. Die aus gleichen Volumen $^1/_{10}$ n. KSCN-, NaCl- und KCN-Lsg. zusammengesetzte Titrierfl. wurde zunächst nach Volhard untersucht; sodann wurden nach Verjagung von Cyanwasserstoff mit Weinsäure Cl' und SCN' nach der gleichen Methode ermittelt und schliefslich SCN' allein jodometrisch in der blausäurefreien Lsg. Die Resultate stimmen in allen Fällen gut mit der Theorie überein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2191—95. 21/6. [9/6.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. [philos. Abt.].) Hönigsberger.

Erwin Rupp und **Albert Schiedt**, *Über die Jodometrie von Ferro- und Ferricyaniden.* Die gebräuchlichste titrimetrische Bestimmungsmethode des gelben Blutlaugensalzes ist die Titration mittels Permanganat nach de Haën (Liebig's Ann. **90**. 160). Dieses Verf. leidet jedoch an dem Übelstand, dafs der Reaktionsendpunkt schlecht zu erkennen ist: Das Gemisch wird zunächst trübe infolge B. des Doppelcyanürs $K_2MnFe(CN)_6$ (Grützner, Arch. der Pharm. **240**. 69; C. **1902**. I. 500), dann geht die Farbe durch bläulich über gelb und grün in rötlich über. — Der zuweilen empfohlene Zusatz von $FeCl_3$ bietet keinen Vorteil. — Entgegen anderen Angaben wird nun das *Ferrocyankalium* nicht nur durch Chlor und Brom, sondern auch durch *Jod* quantitativ zu Ferricyankalium oxydiert. Diese Rk. vollzieht sich in neutraler Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 1 Stunde, bei Ggw. von etwas Dicarbonat dagegen schon in 15 Min.; sind organische SS. im Überschufs vorhanden, so mufs man 20 Min. schwach erwärmen. In mineralsaurer Lsg. ist die Titration nicht ausführbar, da hier der Prozefs:

$$J + H_4Fe(CN)_6 \rightleftarrows H_3Fe(CN)_6 + HJ$$

reversibel wird. — Man verfährt demnach am besten so, dafs man die zu analysierende Lsg. mit etwas Dicarbonat, sowie überschüssiger $^1/_{10}$ n. Jodlsg. vermischt und nach 20 Min., ohne inzwischen zu schütteln oder zu erwärmen, das Jod mit $^1/_{10}$ n. Thiosulfatlsg. zurückmifst. — Die Resultate fallen sehr genau aus. — Die von Vitali (L'Orosi **13**. 113) vorgeschlagene Methode, K-Ferrocyanidlösung so lange zu einem bekannten Vol. $^1/_{10}$ n. Ag-Nitratlsg. zufliefsen zu lassen, bis einige Tropfen zugefügter

Kupfersulfat- oder Ferrisulfatlsg. durch die B. der betreffenden gefärbten Ferrocyanide den Endpunkt der Rk. anzeigen, giebt nur bei Anwendung des Kupfersalzes stimmende Zahlen; fügt man dagegen Ferrisalz hinzu, so werden inkonstante und zu niedrige Werte erhalten, weil sich schon Berlinerblau bildet, ehe alles Silber umgesetzt ist. — Das Verf. von KISTJAKOWSKY (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 362; C. **97**. II. 643), nach welchem man, analog wie bei der Chlorbestimmung nach MOHR, die Ferrocyanidlsg. mit einigen Tropfen $K_2Cr_2O_7$-Lsg. versetzt und dann mit $^1/_{10}$ n. Silbernitrat titriert, gab bei der Nachprüfung sehr genaue Zahlen. — Für die Verwendung des Ferrocyankaliums als titrimetrisches Urmafs nach K. SCHROEDER (Chem.-Ztg. **23**. 533. 540. 557; C. **99**. II. 272) empfiehlt es sich, das Salz aus konz. wss. Lsg. durch A. zu fällen.

Das (kaum gebräuchliche) Verf. von LENSSEN (LIEBIG's Ann. **91**. 240), *Ferricyankalium* mit HJ, bezw. KJ + HCl zu reduzieren und das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat zurückzumessen, liefert nur in der MOHR'schen Modifikation brauchbare Resultate. — Am einfachsten ist es, als Reduktionsmittel Ferrosulfat in alkal. Lsg. (MOHR, Lehrbuch, VII. 249) zu nehmen und wie folgt zu arbeiten: 5 g $K_3Fe(CN)_6$ werden im 250 ccm-Kolben in W. gel., mit Kali stark alkalisch gemacht und zum Sieden erhitzt; dann wird eine Lsg. von 5 g Eisenpulver in verd. Schwefelsäure hinzugefügt, 15 Min. erwärmt und nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt; schliefslich werden 25 ccm des alkal. Filtrats mit Essigsäure neutralisiert, mit etwas Dicarbonat, sowie mit 25 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlsg. vermischt und dann mit Thiosulfat zurücktitriert. — Die von KASSNER (Arch. der Pharm. **1890**. 182) empfohlene Methode, das rote Blutlaugensalz mit alkal. Wasserstoffsuperoxydlsg. zu reduzieren, gestattet zwar, sehr schnell zu arbeiten, bringt aber den Übelstand mit sich, dafs es schwer ist, das Hydroperoxyd richtig zu bemessen, denn ein Überschufs desselben wirkt oxydierend auf das primär entstandene Ferrosalz. — Als 10 ccm $^1/_{10}$ n. Kaliumferricyanidlsg. mit einigen ccm n. Kali und 10 ccm ca. 2,5 $^0/_0$ ig. H_2O_2 vermischt, die fast momentan entfärbte Lsg. zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit Schwefelsäure neutralisiert und dann mit Jod titriert wurde, entsprachen die sich ergebenden Zahlen 99,5—100 $^0/_0$ der theoretischen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2430—34. 12/7. [25/6.] Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. B.) STELZNER.

L. W. Winkler, *Bestimmung des Albuminoid- und Proteïdammoniaks.* Vf. schlägt vor, statt der sehr umständlichen Bestimmung des Albuminoidammoniaks nach WANKLYN durch Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. die Oxydation in s. Lsg. durch Kaliumpersulfat vorzunehmen. Zur Unterscheidung möchte er dieses Verf. als Bestimmung des Proteïdammoniaks bezeichnen. Nach beiden Methoden wird der Gesamtstickstoff nur zum geringen Teil in NH_3 umgewandelt, doch stimmen die Ergebnisse nach Vf.'s Verf. im grofsen ganzen mit der Albuminoidammoniakbestimmung von PREUSSE und TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 1922) überein.

Zur Bestimmung des Proteïd-NH_3 in natürlichen WW. sind folgende Lsgg. nötig. Eine 1 $^0/_0$ ige Lsg. von Kaliumpersulfat zur Reinigung des käuflichen Kaliumpersulfats von Ammoniak zerreibt man 15 g zu Pulver, löst unter Zusatz von 1,5 g KOH in 100 ccm w. W., filtriert durch einen kleinen Wattebausch, läfst an einem k. Orte stehen, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit k. W. u. trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Die Kaliumpersulfatlsg. ist nicht lange haltbar, aber noch so lange benutzbar, als Chlorbarium nur eine Trübung verursacht. Eine annähernd $^1/_5$ n. Schwefelsäure, durch Lösen von 6 ccm reiner konz. H_2SO_4 zu 1 l zu erhalten. Das abgespaltene NH_3 wird kolorimetrisch nach Vf.'s Verf. (Chem.-Ztg. **25**. 586; C. **1901**. II. 442) bestimmt.

In einer Kochflasche von ca. 200 ccm Inhalt werden 100 ccm W. mit 5 ccm $^1/_5$ n. Schwefelsäure u. 5 ccm Kaliumpersulfatlsg. versetzt, sobald die Fl. nicht sauer reagiert, noch weitere 5 ccm der Schwefelsäure zugegeben, die Flasche möglichst tief

auf ein lebhaft siedendes Wasserbad gesetzt, nach 15 Minuten schnell abgekühlt, in einem Glascylinder von 4 cm Durchmesser und 20 ccm Höhe geschüttet und tropfenweise unter Umschwenken mit 5 ccm NESSLER's Reagens, nach Vf.'s Vorschrift bereitet, versetzt. In einen ganz gleichen Glascylinder werden ebenfalls 100 ccm W. geschüttet, mit 5 [10] ccm $^1/_5$ n. Schwefelsäure, tropfenweise mit 5 ccm gemischtem Reagens und auch noch mit 5 ccm Kaliumpersulfatlsg. gemengt. Letztere Fl. ist weniger, die erstere stärker gelb gefärbt. Um die Menge des Proteïdammoniaks zu erfahren, wird jetzt zur schwächer gefärbten Fl. so viel Ammoniumchloridlsg., 1 ccm = 0,1 mg NH_3, hinzugeträufelt, bis derselbe Farbenton erreicht ist. Die verbrauchten ccm Ammonchloridlsg. geben mg Proteïdammoniak im Liter W.

Bei Unters. von ganz reinem natürlichen W. wird kein Proteïdammoniak gefunden. Die Menge des Proteïdammoniaks kann als Maſs der Verunreinigung mit stickstoffhaltigen Substanzen angenommen werden. Beträgt das auf 1 l bezügliche Proteïdammoniak mehr als 0,1 mg, so ist das W. als Trinkwasser vom hygienischen Standpunkte aus zu bemängeln. Dieser Grenzwert ist nur provisorisch. (Z. anal. Ch. **41.** 290—300. Juli [Februar] Budapest. Univ.-Lab. des Herrn Prof. C. v. THAN.) WOY.

Sigmund Hals u. Harald Gregg, *Über die refraktometrische Methode der Fettbestimmung in Milch nach Prof. Dr. Wollny.* Vff. haben im Auftrage des norwegischen Ackerbauministeriums die refraktometrische Fettbestimmung nach WOLLNY einer eingehenden Prüfung unterworfen. Als Gegenmethode diente die ADAM'sche gewichtsanalytische Methode. Die ADAM'schen Papierstreifen von SCHLEICHER und SCHÜLL gaben bei 32stündiger Extraktion 0,0095—0,0156 g ätherl. Substanz ab, durch eine zweistündige Extraktion 2—3 mg, eine bei Zentrifugenmilch nicht unberücksichtigt zu lassende Menge.

Die refraktrometrische Fettbestimmung wurde genau nach der WOLLNY'schen Vorschrift ausgeführt. 20 ccm Milch mit einem Tropfen Konservierungsfl. (Kupferchloridauflsg. 238 g pro Liter), wurden mit 3 Tropfen Eg. versetzt, auf 17,5° C. gebracht und 2—3 Min. im Schüttelapp. geschüttelt, 1 ccm blaue, kupferoxydhaltige Lauge (500 ccm Kalilauge, gleiche Gewichtsteile W. u. gereinigtes Kaliumhydroxyd, 250 ccm W., 250 ccm Glycerin und 100 g Kupfercarbonat) wurde zugesetzt, die Gläschen wieder auf 17,5° C. gebracht, mit 4 ccm wassergesättigtem Ä. (17,5° C.) versetzt, 15 Min. lang geschüttelt und endlich zentrifugiert. Das Lichtbrechungsvermögen der Ätherfettschichten wurde bei 17,5° bestimmt.

Aus der groſsen Zahl Kontrollverss. geht hervor, daſs die refraktometrische Methode nach der WOLLNY'schen Vorschrift im groſsen und ganzen sehr genaue Resultate liefert. Für sämtliche Proben liegen die Differenzen zwischen der ADAM'schen und WOLLNY'schen Methode innerhalb +0,09% und —0,007%. In Vollmilch erhält man durchschnittlich etwas zu niedrige Resultate im Mittel, 0,03%, in entrahmter oder stark gemischter, also fettarmer Milch sind die Resultate fast vollständig genau. Die Abänderung von NAUMANN (Milch-Ztg. **29.** Nr. 4—6) giebt etwa zu hohe Werte, bis +0,13%, im Mittel +0,04%. Für abgerahmte u. stark gemischte Milchproben giebt die NAUMANN'sche Vorschrift ungenaue, weil zu hohe Resultate. Die Übereinstimmung der Parallelbestimmungen nach der refraktometrischen Methode ist meistenteils gut. Die gröſsten Differenzen zwischen den Parallelbestimmungen bei Vollmilch betrugen 0,06°, bei fettärmerer Milch mit nur einer Ausnahme 0,04%. Ursache von Abweichungen ist der Umstand, daſs das Lichtbrechungsvermögen des Milchfettes unter verschiedenen Verhältnissen stark variiert. In Norwegen z. B. hatte Milchfett im Sommer 43,7—45° ZEISS im Winter gewöhnlich unter 40,0. Zentrifugenmilch mit zwei verschiedenen Butterfetten von 3,8° ZEISS abweichendem Lichtbrechungsvermögen differierten bei gleichem Zusatz um 0,13% Fett. Hieraus erklärt sich vielleicht die Thatsache, daſs Milch von verschiedener

Herkunft, die nach ADAM's Methode annähernd dieselben Fettmengen aufweist, bei der Bestimmung nach der refraktometrischen Methode Differenzen im Fettgehalt zeigen kann.

Nach längerem Aufbewahren der Milch — teils mit, teils ohne Konservierungsmittel — ergab die spätere Unters. nach WOLLNY im Mittel 0,06 %, nach NAUMANN im Mittel 0,03 % weniger Fett. Bei 20 Proben wurden nach WOLLNY einmal 0,15 %, dreimal 0,09 % weniger gefunden. Obwohl die refraktometrische Methode der Fettbestimmung in Milch für die praktische Milchkontrolle genügend genaue Resultate liefert, so dürfte doch nach den Vff. die Methode für Massenunterss. zu umständlich sein, um die butyrometrischen Methoden von GERBER u. a. ersetzen zu können. (Milch-Ztg. **31**. 433—36. 12/7. Staatl. chem. Kontrollstation u. Samenkontrollanstalt. Christiania.) WOY.

Arthur Kirsten, *Einiges über die Milchkontrolle und den Nachweis von Milchverfälschungen.* Vf. verbreitet sich allgemein über die Schwierigkeiten der Milchkontrolle. Der Nachweis einer reglementswidrigen Zus. und den Nachweis der Verfälschung sind zwei vom Chemiker vollständig getrennt zu haltende Dinge. Das bestimmte Urteil, daſs eine Milch verfälscht ist, kann allein auf Grund der Unters. nur bei groben Verfälschungen gefällt werden. Wer sich nicht mindestens ein Jahr lang die Mühe gab, sich in der Gegend, in der er Milchprüfungen auszuführen hat, durch eine möglichst groſse Zahl von Milchanalysen über die Eigenschaften der Milch und das Maſs der Schwankungen ihrer Zus. zu unterrichten, sowie auch die gesamten Verhältnisse der Rindviehhaltung eingehend kennen zu lernen, hat auch kein Recht zu beanspruchen, daſs sein Urteil in einer Frage über Milchprüfung Beachtung finde. (Chem.-Ztg. **26**. 651—53. 16/7.) WOY.

Magnier de la Source, *Zur Bestimmung der freien Weinsäure im Wein.* Vf. beklagt die groſsen Unterschiede, welche sich in den Analysen der französischen Chemiker für die Angaben der freien Weinsäure in ein und demselben Wein finden, und welche von der verschiedenen Abscheidungsweise des Weinsteins herrühren. Bei der Fällung des Weinsteins nur durch Zugabe von A. und Ä. wird stets zu wenig Weinstein erhalten, wie schon BERTHELOT u. DE FLEURIEN bewiesen haben. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 246—48. 15/7.) WOY.

Mathieu und **Billon**, *Bestimmung der freien schwefligen Säure in gegorenen Getränken.* Als freie schweflige S. bezeichnet man nach der Unters. von SCHMITT und RIPPER (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 12; C. **95**. I. 566) die in der Kälte durch Jod titrierbare SO_2, während die gebundene SO_2 vom Typus der aldehyd-schwefligen S. in s. Lsg. und in der Kälte durch Jod nicht direkt titrierbar ist. Nach den Verss. von LEUCH sind beide Arten der SO_2 verschieden zu beurteilen.

Während die Bestimmung der Gesamt-SO_2 exakt ausführbar ist, sind die bisher üblichen Methoden der Bestimmung der freien SO_2 noch recht unzuverlässig. Auf Grund vieler Verss. haben Vff. folgende Methode ausgearbeitet, zu welcher eine etwa $^1/_{50}$ n. Jodlsg. (2,5—2,6 g Jod und 3,5 g KJ zu 1 l) und eine auf diese genau eingestellte alkalische Lsg. von arseniger S. nötig sind, (1 g As_2O_3 + 3 g Na_2CO_3 zu 1 l). Die Apparatur ist die gleiche, wie bei der Methode von HAAS.

Als Vorvers. werden 10 ccm Wein in einem Becherglase mit so viel Jodlsg. versetzt, bis ein herausgenommener Tropfen Stärkelsg. deutlich bläut. Jetzt bringt man 100 ccm Wein in den Rundkolben des App., aus welchem die Luft bereits durch CO_2 verdrängt worden ist, giebt 2 ccm Salzsäure und die zehnfache Menge der beim Vorvers. verbrauchten Jodmenge, dann nach etwa 10 Minuten eben so viel Kubikzentimeter Arsenlsg. zu und destilliert im CO_2-Strom die Hälfte der Fl. ab, indem

man 30—40 ccm der $^1/_{50}$ n. Jodlsg. vorlegt, resp. eine sich nicht entfärbende Menge und bestimmt die gebildete SO_3 im Destillat gewichtsanalytisch. Das gefundene $BaSO_4 \times 2{,}741$ giebt die gebundene SO_2 im Liter. Die freie SO_2 wird als Differenz der Gesamt-SO_2 nach HAAS und die gebundenen SO_2 erhalten. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 252—56. 15/7.) WOY.

W. Autenrieth u. **Hans Barth**, *Über Vorkommen und Bestimmung der Oxalsäure im Harn.* Da die NEUBAUER'sche Methode zur Bestimmung der Oxalsäure im Harn keine zuverlässigen Resultate giebt, haben Vff. ein Verf. ausgearbeitet, bei welchem ähnlich, wie bei der kürzlich von SALKOWSKI angegebenen Methode (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 437; C. **1900**. II. 130) die Oxalsäure mit Ä. ausgeschüttelt wird. Bezüglich der Löslichkeit der Oxalsäure in Ä. haben Vff. festgestellt, dafs sich aus $^1/_{10}$ n. Oxalsäurelsg. mit Ä. 80—90% der S. ausziehen lassen, und dafs auch Zusatz von Salzsäure zu der Oxalsäurelsg. oder Anwendung von alkoholhaltigem Ä. hieran nichts ändern. Bei erheblich gröfserer Verdünnung gehen dagegen nur Spuren von Oxalsäure in den Ä. über. Es ist deshalb unmöglich, die Oxalsäure aus dem angesäuerten Harn direkt mit Ä. auszuschütteln. Um auch das Einengen des Harns bei salzsaurer Rk. zu vermeiden, bedienen sich die Vff. des nachfolgenden Verf. Die Tagesmenge des Harns wird mit Chlorcalciumlsg. + NH_3 im Überschufs versetzt, der Nd. nach 18—20stündigem Stehen abgenutscht und in wenig h. Salzsäure gel. und die Lsg. mit 4—5 Portionen Ä., der 3% absoluten A. enthält, ausgeschüttelt. Die äth. Lsg. wird mit etwas W. versetzt, der Ä.-A. abdestilliert und der wss. Rückstand mit Blutkohle durchgeschüttelt. In der so vorbereiteten Fl. wird die Oxalsäure nach bekannten Methoden bestimmt. Dem Verf. von SALKOWSKI gegenüber soll das Verf. der Vff. verschiedene Vorzüge besitzen.

Mittels ihrer Methode stellten die Vff. fest, dafs der menschliche Harn in allen Fällen Oxalsäure — und zwar im Durchschnitt 0,01—0,02 g pro die — enthält. Auch pathologische Harne haben die Vff. auf ihren Oxalsäuregehalt untersucht. Sie fanden denselben erhöht bei Tuberkulose und perniciöser Anämie, dagegen nicht gesteigert bei Typhus und Diabetes mellitus. Durch Verfütterung von im Ganzen 10 g Oxalsäure (während 10 aufeinanderfolgenden Tagen) trat beim Kaninchen eine Vermehrung der Oxalsäure im Harn nicht ein; auch der Oxalsäuregehalt der Fäces wurde nicht gesteigert gefunden. Vff. schliefsen hieraus, dafs einverleibte Oxalsäure im Kaninchenleibe nahezu vollständig verbrannt werden dürfte. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 327—42. 17/6. [23/4.] Freiburg i. B. medic. Abteil. d. Univ.-Lab.) BURIAN.

H. Quantin, *Über eine Indigofälschung.* In einer aus Calcutta bezogenen Probe Indigo konnte ein Oxalsäurezusatz festgestellt werden, welcher die Ware bei der Indigobestimmung nach der Permanganatmethode höher prozentig erscheinen lassen sollte. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 256—57. 15/7. Höhere Handelsschule in Le Havre.) WOY.

Ogier und **Herrscher**, *Über den Gebrauch von Serum als Fällungsmittel zur forensischen Bestimmung von Blutflecken.* LINOSSIER und LEMOINE haben neuerdings darauf hingewiesen, dafs das Serum von Kaninchen, welche Serum aus Menschenblut eingespritzt erhalten haben, nicht nur Menschenblut fällt, sondern auch, wenn auch in geringerem Grade, die Sera der verschiedensten Tiere. Sie warnen daher vor voreiligen Schlüssen. Die Vff. bestätigen die Beobachtung der Genannten. Stärke und Schnelligkeit der Fällung sind aber in so hohem Mafse für Menschen- und Tierblut verschieden, dafs die Rk. ihren Wert durchaus nicht verliert. Während Menschenblut mit dem nach WASSERMANN, SCHÜTZE und UHLENHUT gewonnenen Kaninchenserums bei 38—40° schon nach 10 Minuten einen dicken flockigen Nd.

giebt, und die Fällung nach etwa einer halben Stunde beendet ist, so bildet sich der Nd. im Tierblut meist erst nach Stunden und in wesentlich geringerer Menge.

Vff. verfahren folgendermaßen: Sie lösen die verdächtige Blutprobe, von welcher 1 mg genügt, in destilliertem W., bringen 3—4 ccm der Lsg. in kleine Stöpselgläschen, in gleiche Gläser etwas Menschenblut, welches bis zur gleichen Färbung verd. wird, und zum Vergleich in gleicher Weise Blut vom Rind, Schwein, Schaf, Hund u. a. Zu allen Fll. wird die gleiche Menge des präparierten Serums gethan und die Gläschen nach genügendem Schütteln in W. von 37—40° eingestellt. Zeigt sich nach 10 Minuten in der verdächtigen Probe eine gleich starke Ausscheidung, wie im Menschenblut, welches nach einer halben Stunde einen Nd. in gleicher Höhe liefert, während die anderen Blutproben keinen solchen Nd. geben, so ist die Ggw. von Menschenblut zu gröfster Wahrscheinlichkeit erhoben, um nicht direkt zu sagen erwiesen. Tritt jedoch in der verdächtigen Probe eine Fällung nicht ein, so ist die Abwesenheit von Menschenblut gesichert.

Da die Bereitung des wirksamen Serums recht langwierig ist, so wäre eine Konservierung desselben sehr wünschenswert. Eine solche gelang bisher nur durch Aufbewahren bei —5°, wodurch das Serum vier Monate seine ungeschwächte Wirksamkeit beibehielt. Ein 19 Jahr alter Blutfleck auf Leinwand gab die Rk. noch sehr scharf. Andererseits kann es vorkommen, dafs ziemlich frisches, aber unter gewissen Bedingungen eingetrocknetes Blut sich nicht mehr löst, wodurch der Nachweis unmöglich gemacht wird. (Ann. Chim. anal. appl. 7. 241—45. 15/7.) Woy.

J. Gordon Parker, *Die Anwendung der Kjeldahl'schen Methode zur Bestimmung von Stickstoff in der Gerberei als ein Mittel zur Kontrolle der Gerbung und Gare von Sohlleder.* In Sohlleder nimmt während des Gerbprozesses der Gehalt an Hautsubstanz proportional dem Anwachsen des Tanningehaltes ab. Da 17,8 Teile N 100 Teilen Hautsubstanz entsprechen, und der Wassergehalt während des Gerbprozesses ziemlich konstant bleibt (normal 14%), läfst sich durch Bestimmung des N der Verlauf der Gerbung kontrollieren. Vf. hat bei drei verschiedenen Verff. zur Darst. von Sohlleder die Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode (mit der von Nihoul, J. Soc. Chem. Ind. **19**. 1249, empfohlenen Modifikation) erprobt. Die analytischen Befunde sind tabellarisch wiedergegeben. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 838—41. 30/6. [28/5.*] Nottingham London. Leather Industries' Lab. Herold's Inst. Bermoudsey.) Alexander.

C. M. Whittaker, *Über die Untersuchung schwarzgefärbter Baumwolle.* Schwarze Färbungen auf Baumwolle können nach sechs verschiedenen Methoden hergestellt sein: 1. aus substantiven schwarzen Farbstoffen, 2. aus substantiven schwarzen Farbstoffen durch Diazotierung und Entwickelung auf der Faser, 3. Blauholzschwarz, 4. Anilinschwarz, 5. Schwarz aus Schwefelfarbstoffen, mit Anilinschwarz übersetzt, 6. Schwarz aus Schwefelfarbstoffen.

Die Färbungen unterscheiden sich in folgender Weise: Die nach 1. hergestellten Färbungen bluten beim Behandeln mit kochendem W. stark. Blauholzschwarz wird beim Erwärmen mit verd. Salzs. oder Schwefels. abgezogen, wobei die saure Lsg. eine orangerote bis rote, die Baumwolle eine purpurne bis rotbraune Farbe annimmt; überschüssige Natronlauge verändert die saure Lsg. nach Violett. Die nach 2. hergestellten Färbungen werden beim Kochen mit Natriumhydrosulfitlsg. vollständig zerstört; Anilinschwarz und Schwarz aus Schwefelfarbstoffen wird hierbei nur vorübergehend entfärbt, beim Waschen mit W. kehrt die ursprüngliche Färbung wieder. Legt man das zu untersuchende Muster in eine vorher zum Kochen erhitzte Chlorkalklsg. von 3° Bé., so wird Anilinschwarz nufsbraun, ein mit Anilinschwarz übersetztes Schwefelschwarz gelb bis hellbraun und Schwefelschwarz selbst vollständig

ausgebleicht. Legt man die Baumwolle in konz. Schwefels., läfst die Faser verkohlen und verd. alsdann etwas mit W., so zeigt eine hellgrüne Lsg. die Ggw. von Anilinschwarz, eine wasserhelle Lsg. die Ggw. von Schwefelfarbstoffen an. (Z. f. Farben- und Textilchemie 1. 397. 15/7. Huddersfield.) PRAGER.

Technische Chemie.

Edward G. Acheson, *Zur Geschichte der Entdeckung des künstlichen Graphits.* Vf. weist an der Hand von Patentanmeldungen nach, dafs der Prioritätsanspruch von MÜHLHAEUSER (Chem.-Ztg. **26**. 336; C. **1902**. I. 1150) völlig unbegründet ist und die Herst. des Carborundums, wie die B. des künstlichen Graphits bekannt waren, ehe MÜHLHAEUSER überhaupt nach Amerika kam und in den Dienst der Carborundums Co. trat. (Chem.-Ztg. **26**. 641. 12/7. Niagarafalls.) WOY.

Robert Job, *Stahlschienen: Beziehungen zwischen Struktur und Härte.* Der Vf. hat eine grofse Anzahl Stahlschienen, namentlich brüchig gewordene und rasch abgenutzte, nicht nur in bezug auf die chemische Zus., sondern auch die physikalischen Eigenschaften u. Strukturverhältnisse untersucht. Das Hauptergebnis ist, dafs grobkörnige Struktur, sowie Anhäufung von Teilchen fremder Stoffe (Oxyde, Schlacken, eingeschlossene Gase) Brüche und ein „Überfliefsen" des Metalles bewirkt, während feinkörnige Struktur und Abwesenheit von fremden Teilchen die Schienen dauerhaft machen. Vf. bespricht ferner den Einflufs der hüttenmännischen Bearbeitung, insbesondere der Art der Abkühlung. Die chemische Zus. hat nicht die Bedeutung, wie man zu glauben geneigt ist. — Die Mikrostruktur verschiedener Proben wird durch Figuren veranschaulicht. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Franklin Inst. **154**. 17.—30. Juli [15/5.] Reading, Pa.) BÖTTGER.

Gustav Kroupa, *Ein neuer Prozefs der Kupfergewinnung auf nassem Wege.* Vf. berichtet über eine von NEILL in Nordamerika ausgearbeitete neue Methode zur Gewinnung des *Kupfers* auf nassem Wege. Das Prinzip ist folgendes: Kupferoxyd und Kupfercarbonat werden von wss. schwefliger Säure in *Cuprosulfit* ($Cu_2SO_3 + H_2O$) verwandelt; diese Verb. ist in W. unl., in überschüssiger schwefliger S. aber l.; kocht man die klare Lsg. zur Entfernung überschüssigen Schwefeldioxyds, so fällt das Kupfer als *Cuprocuprisulfit* (dunkelroter, krystallinischer Nd. mit 49,1% Cu) aus, das sehr rein ist u. sofort auf Kupfer verschmolzen werden kann ohne alle verschlackende Zuschläge. Etwa ein Fünftel des Kupfers geht beim Kochen der Lsgg. in Cuprisulfat über und mufs durch Eisen niedergeschlagen werden, eine Operation, die nur die theoretische Menge Fe verlangt, weil das in den Laugen vorhandene Eisen natürlich schon im Ferrozustand ist. Ein fernerer Vorteil des Verf. ist, dafs die schweflige S. als schwache S. fremde Oxyde nur in beschränktem Mafse löst. Sulfidische Kupfererze müssen zuerst abgeröstet werden. — Die Einzelheiten des Verfahrens sind im Original nachzulesen. (Österr. Z. Berg-Hütt. **50**. 387—89. 26/6.) RASSOW.

Hans Goldschmidt, *Über die Energiedichte des Thermits und einige neue technische Anwendungen der Aluminothermie.* Vf. giebt Berechnungen für die grofse Energiedichte des Thermits und demonstriert neue technische Verwendungsmöglichkeiten desselben. (Z. f. angew. Ch. **15**. 699—706. 15/7. [22/5.*] Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Düsseldorf.) WOY.

J. Laborde, *Über die Heilung des Brechens der Weine durch Zusatz von schwefliger Säure.* Vor kurzem C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 723) hatte Vf. ge-

zeigt, daſs die Gesundung eines brechbaren Weines durch Zusatz eines Minimums von schwefliger S. verlangt, daſs diese schwetlige S. in freiem Zustande vorhanden ist, und daſs ferner der Luftsauerstoff mit einwirkt. Letzterer scheint in erster Linie die Zerstörung der Oxydase herbeizuführen und nicht die SO_2, wie es BOUFFARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1380) annimmt. Vf. hält seine Hypothese BOUFFARD und DIENERT gegenüber — letzterer giebt an, daſs die Oxydase durch die SO_2 paralysiert, aber nicht zerstört werde — aufrecht und schlieſst wie folgt. In den brechbaren Weinen sind der Farbstoff und die Gesamtmenge oder ein Teil der Oxydase innig miteinander zu einer Art Verb. vereinigt, die bei Luftabschluſs in W. l. ist, bei Luftzutritt aber durch O-Aufnahme unl. wird. Durch Einführung von SO_2 wird diese innige Verb. der beiden kolloidalen Körper aufgehoben, aber nur durch freie SO_2, die sich mit dem Farbstoff verbindet und die zu heftige Oxydation desselben verhindert. Der durch den Wein absorbierte Luftsauerstoff verteilt sich auf die oxydierbaren Stoffe dieser Fl., vor allem auf die Oxydase und die SO_2, die beide gleichzeitig zerstört werden. Der Wein ist nach einer genügenden Lüftung wieder gesund, wenn die Menge der freien SO_2 gleich einem mit der Menge der Oxydase wechselnden Minimum oder gröſser als dieses ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 116—18. [15/7.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Pollatschek, *Über winterhartes Cottonöl.* Statt der langwierigen Ausscheidung des Cottonölstearins durch Lagern in gekühlten Räumen hat der Vf. den gleichen Effekt durch partielle Verseifung zu erreichen versucht. Bekanntlich verseifen sich die Triglyceride der flüssigen Fettsäuren viel schwerer, als diejenigen der festen Fettsäuren. Nach Zugabe von 10—14% einer 25%igen Kalilauge unter kräftiger Bewegung gab die obere Schicht 72—78% Ölausbeute. Das gereinigte Öl zeigte sich dem amerikanischen Winter-oil durchaus gleichwertig. (Chem.-Ztg. **26**. 664—65. 19/7.) WOY.

Augustus H. Gill u. S. B. Miller, *Die spezifische Wärme von glycerinhaltigen Laugen und rohem Glycerin.* Zur Gewinnung von Daten für die Abmessung der Heizfläche von Verdampfungsapp. zur Darstellung von Glycerin aus Seifenlaugen, haben Vff. Unterss. über die spezifische Wärme von Seifenlaugen verschiedener Reinheit und Konzentration, sowie von rohem Glycerin angestellt. Lauge oder Rohglycerin wurde in einem Platingefäſs auf 100° erwärmt, das Gefäſs in ein Kalorimeter gebracht und aus der Temperaturzunahme die spezifische Wärme berechnet. Des weiteren wurde untersucht, welchen Einfluſs der verschiedene Gehalt an Salz, Sulfat und Glycerin auf die spezifische Wärme der Lauge ausübt. Die angewandten App. und Untersuchungsmethoden werden beschrieben. Die Resultate sind tabellarisch zusammengefaſst. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 833—34. 30/6. [23/5.*] New-York.) ALEX.

P. Wicktoroff, *Erzeugung eines violettroten Chinonimidfarbstoffes auf der Faser.* In dem DRP. 103921 ist gezeigt worden, daſs man Chinonimidfarbstoffe auf der Faser erzeugen kann, indem man die Salze der Nitrosoverbb. sekundärer oder tertiärer aromatischer Amine mit Aminen, Phenolen etc. in Ggw. einer Beize wie Tannin oder Metallsalz kombiniert. Während man nun bisher aus Nitrosodimethylanilin und m-Amidodimethyl-p-toluidin eine trübe violette Nüance erzielt hat, machte der Vf. die Beobachtung, daſs sich aus diesen Komponenten eine volle violettrote Farbe herstellen läſst. Die Druckfarbe besteht bei seinem Verf. aus salzs. Nitrosodimethylanilin, salzs. m-Amidodimethyl-p-toluidin, saurer Stärkeverdickung, Oxals., essigsaurem Tannin und phosphorsaurem Natrium; man trocknet nach dem Druck, dämpft vier Minuten bei 88° C., passiert durch ein Antimonbad und trocknet wieder. Je saurer die Druckfarbe, desto voller und lebhafter wird die Nüance. Durch Anwendung von

Rhodankalium läfst sich die Nüance noch klarer herstellen. (Färberzeitung 13. 213—14. 15/7. Iwanowo-Woanesensk.) PRAGER.

Walter Löb u. **Emil Göcke**, *Über die elektrolytische Darstellung der Zwischenprodukte der Farbstofffabrikation.* (Fortsetzung des ersten Teiles.) Im Anschlufs an die früher (Z. f. Farben- u. Textilchemie 1. 110) publizierte Besprechung der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols giebt der Vf. eine Übersicht über die bezüglich der elektrolytischen Reduktion anderer Nitroverbb. (Homologe des Nitrobenzols, Nitrophenole, -aldehyde, -ketone und -carbonsäuren) veröffentlichten Beobachtungen. (Z. f. Farben- und Textilchemie 1. 385—90. 15/7. Bonn. Univ.-Lab.) PRAGER.

Friedrich Russig, *Durch komprimierten Sauerstoff veranlafste Explosionen.* Im Anschlufs an die Mitteilung von CLAUSSEN (S. 311) teilt Vf. einen neuen Fall einer Explosion mit, welcher allem Anschein nach ebenfalls durch Entzündung von Fett veranlafst worden ist. Man sollte daher organische Substanzen überhaupt von der Berührung mit Sauerstoff unter Druck ausschliefsen und insbesondere für den Kompressor anorganische Schmiermittel anwenden, so event. konz. Schwefelsäure. (Z. f. angew. Ch. 15. 717. 15/7.) WOY.

A. Lange, *Über die Explosion einer mit Stickoxydul gefüllten Bombe.* Vf. beschreibt die Explosion einer Flasche mit flüssigem Stickoxydul während des Umfüllens in kleine Gebrauchsflaschen u. sucht die Ursache der Explosion aufzuklären. Er glaubt, sie auf eine chemische Explosion, veranlafst durch eine unbekannt gebliebene Verunreinigung, zurückführen zu müssen, da durch Verss. von PICTET bekannt ist, dafs ein Zerfall des Stickoxyduls bei Ggw. eines Sauerstoff aufnehmenden Körpers eintreten kann. Beim Umfüllen von Stickoxydul sollte die Benutzung der freien Flamme zur Erhitzung der Flaschen verboten werden und letztere auch durch ein Wasserbad nicht höher als auf 40° C. erhitzt werden. (Z. f. angew. Ch. 15. 725—31. 22/7. [18/6.*] Nieder-Schöneweide.) WOY.

Bibliographie.

Congrès international, 4., de Chimie appliquée, tenu à Paris du 23 au 28 juillet 1900. Compte-rendu in extenso, par **H. Moissan** et **F. Dupont**. Tome I: Séance générale d'ouverture; travaux des sections I—IV. Paris 1902. gr. in-8. 627 pg.

Defays, J., et **Pittet, H.**, Etude pratique sur les différents systèmes d'Eclairage. Gaz, acétylène, pétrole, alcohol, électricité. Paris 1902. 8. 169 pg. Mark 2,20.

Duhem, P., Le Mixte et la Combinaison chimique; essai sur l'évolution d'une idée. Paris 1902. 8. 214 pg. Mark 4,50.

Eissler, M., The Hydro-Metallurgy of Copper. Account of processes adopted in the hydro-metallurgical treatment of Cupriferous Ores, including the manufacture of Copper Vitriol. London 1902. 8. with illustrations. cloth. Mark 12,80.

Graetz, L., Kompendium der Physik. 3., verbesserte u. vermehrte Auflage. Wien. gr. 8. IX u. 479 SS. mit 275 Abbildungen. Mark 8.

Guillet, L., Contribution à l'étude des alliages d'Aluminium. Paris 1902. 4. 53 pg. av. 6 planches.

Guillet, L., L'industrie des Acides minéraux. Paris 1902. 8. 183 pg av. 24 figures. Mark 2,20.

Henning, F., Über radioaktive Substanzen. Halle 1901. 8. 74 SS. mit 4 Tafeln. Mark 2,50.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von **G. Bodländer, W. Kerp** u. **G. Minunni.** Für 1894. Heft V. Braunschweig 1902. gr. 8. SS. 1281—1600. Mark 10.
Heft I—IV. Mark 40.

Joly, A., et **Lespieau, R.**, Cours élémentaire de Chimie. Métaux; Chimie organique. 4. édition, entièrement refondue. Paris 1902. 8. 568 pg. av. 1 planche et 157 figures. Mark 4,50.

Kitt, M., Die Jodzahl der Fette und Wachsarten. Berlin 1902. 8. VII u. 70 SS. Mark 2,40.

Mathet, L., Traité de Chimie photographique. Volume II: Monographie de tous les produits employés en photographie. Paris 1902. 8. 452 pg. Mark 10.

Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik und Meteorologie. 9., umgearbeitete und vermehrte Auflage von L. PFAUNDLER. Neue verbesserte u. ergänzte Ausgabe. (3 Bände.) Band I: Mechanik; Akustik. Braunschweig 1902. gr. 8 mit zahlreichen Abbildungen. Mark 12.

Neuville, H., Les Ferments industriels d'Extrême-Orient. Biologie, emploi, produits. Paris 1902. 8. Mark 2,20.

Oechsner de Coninck, Notes et documents de Chimie générale. (Les classifications des corps simples; notes sur les métalloïdes et les métaux). Paris 1902. 8. 160 pg. Mark 2,50.

Pfeffer, W., Pflanzenphysiologie. Ein Handbuch der Lehre vom Stoffwechsel und Kraftwechsel in der Pflanze. 2., völlig umgearbeitete Auflage. (2 Bände.) Band I: Stoffwechsel. Neudruck. Leipzig 1902. gr. 8. 630 SS. mit 70 Holzschnitten. Mark 20.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. AHRENS. Band IV. Heft 7 u. 8: **Hinrichsen, F. W.**, Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre. Stuttgart 1902. gr. 8. 94 SS. Mark 2,40.

Schmidt, E., Anleitung zur qualitativen Analyse. 5. Auflage. Halle 1902. gr. 8. IV u. 80 SS. Leinenband. Mark 2,80.

Sorel, E., La grande Industrie chimique minérale: Soufre, Azote, Phosphates, Alun, Paris 1902. 8. 809 pg. av. 113 figures. Mark 12.

Talbot, H. P., and **Brown, J. W.**, Bibliography of the analytical Chemistry of Manganese, 1785—1900. Washington (Smiths. Misc. Coll.) 1902. roy. 8. VIII and 124 pg. Mark 4.

Taylor, A. J. W., Refrigeration, Cold Storage and Ice-making. Practical treatise on art and science of Refrigeration. London 1902. 8. 612 pg. with 360 illustrations. cloth. Mark 15,50.

Thorpe, T. E., Essays in historical Chemistry. London 1902. 8. 594 pg. cloth. Mark 12,50.

Tuckerman, A., Index to the Literature of the Spectroscope, 1887—1900 (both inclusive), Washington (Smiths. Misc. Coll.) 1902. roy. 8. III and 373 pg. Mark 10.

Continuation to the authors: Index to the Literature of the Spectroscope. 1888. 433 pg. Mark 10,50.

Warburg, C., Lehrbuch der Experimentalphysik für Studierende. 6., verbesserte u. vermehrte Auflage. Freiburg 1902. gr. 8 mit zahlreichen Holzschnitten. Mark 7.

Weselsky, P., u. Benedikt, R., 30 Übungsaufgaben als erste Anleitung zur quantitativen Analyse. 3. Auflage, neubearbeitet von **G. Vortmann**. Wien 1902. 8. Mark 1,25.

Wolfrum, A., Chemisches Praktikum. (2 Teile.) Teil I: Analytische Übungen. Leipzig 1902. 8. XVII u. 562 SS. mit 25 Holzschnitten. Leinenband. Mark 10.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12o. Nr. 133021 vom 26/4. 1900. [31/7. 1902].

Julius Adolf Besson, Caen, *Verfahren zur Darstellung von Chloral.* Das bei der Chlorierung von Alkohol entstehende Reaktionsprod. wird noch zuletzt in dampfförmigem Zustande mit feuchtem Chlor behandelt. Infolge der dadurch bewirkten Entfernung des Chloralalkoholats wird bei der zwecks Reinigung erforderlichen Behandlung mit konz. Schwefelsäure ein ätherfreies Chloral erhalten und die Darst. von Chloral in ununterbrochenem Betriebe ermöglicht.

Kl. 12o. Nr. 133631 vom 8/1. 1901. [29/7. 1902].

Charles Moureu, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Acetylencarbonsäureestern der Reihen C_8 und C_9.* Die gemäfs Patent 132802 (s. S. 169) darstellbaren Acetylencarbonsäuren der Reihen C_8 u. C_9 lassen sich in der üblichen Weise verestern, und die Ester sind in der Parfümerie als Riechstoffe verwendbar und wichtig als Ausgangsmaterialien für die Darst. von Estern der β-Ketonsäuren mit der gleichen Kohlenstoffanzahl. Zur Darst. der Ester läfst man entweder die Carbonsäuren oder deren Chloride auf Alkohole einwirken, oder man bringt die Natriumverbb. von *Heptin* (*1*) oder *Oktin* (*1*) mit den Estern der Chlorameisensäure zur Umsetzung. Die Säurechloride werden aus den Säuren durch Einw. von Phosphorpentachlorid gewonnen; *Heptin-(1)-carbonsäurechlorid*, Kp_{17-18}. 87—91° u. *Oktin-(1)-carbonsäurechlorid*, Kp_{23-24}. 112—116°. Die Ester haben folgende Eigenschaften:

Heptincarbonsäuremethylester, $C_7H_{11}\cdot COOCH_3$, Kp_{20-21}. 103—109°, D_0. 0,952.
Heptincarbonsäureäthylester, Kp_{17-18}. 114—117°, D^0. 0,939.
Heptincarbonsäureisopropylester, Kp_{22-23}. 125—128°, D^0. 0,918.
Heptincarbonsäureisobutylester, Kp_{23-24}. 137—140°, D^0. 0,916.
Heptincarbonsäureisoamylester, Kp_{20-21}. 147—150°, D^0. 0,911.
Heptincarbonsäureallylester, Kp_{17-19}. 123—129°, D^0. 0,946.
Heptincarbonsäurebenzylester, Kp_{16-18}. 184—190°, D^0. 1,023.
Oktincarbonsäureäthylester, $C_8H_{13}\cdot CO\cdot OC_2H_5$, Kp_{16}. 126—128°, D^0. 0,922.
Oktincarbonsäuremethylester, Kp_{19}. 122°, D^0. 0,933.

Kl. 12o. Nr. 133760 vom 8/10. 1901. [29/7. 1902].

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Ver-*

fahren zur Darstellung von Isocyansäureestern Die Salze von primären aromatischen Aminen werden mit Phosgen in Ggw. eines Verdünnungsmittels unter Druck erhitzt. Hierbei wird eine bessere Ausbeute erzielt als bei dem bisher üblichen Überleiten von Phosgen über die erhitzten Salze. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Phenylisocyanat* u. von *p-Äthoxycarbanil*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot N\cdot CO$, Kp. 230—235°.

Kl. 12q. Nr. 133458 vom 11/9. 1901. [28/7. 1902].

Chemische Fabrik Dr. Adolf Heinemann, Eberswalde, *Verfahren zur Gewinnung von Ellagsäure aus solche enthaltenden Rohstoffen.* Zur Gewinnung von Ellagsäure aus *gerbstoffhaltigen Materialien*, wie *Dividivi*, *Algarobilla*, erhitzt man, nachdem man die die S. enthaltenden Rohstoffe zunächst mit sd. W. extrahiert hat, den Extraktionsrückstand mit verd. Schwefelsäure, worauf man filtriert u. dem jetzt freie Ellagsäure enthaltenden Rückstande letztere entzieht. Dies geschieht beispielsweise in der Weise, dafs man den aus 60 kg Rohstoff, wie Dividivischoten, erhaltenen Rückstand nach dem Entfernen der Schwefelsäure mit einer Lsg. von etwa 16 kg Ätznatron in 300 l W. kocht, filtriert, mit h. W. auswäscht, das Natronsalz durch Zusatz von 15—20 kg Salmiak in das unlösliche Ammonsalz umwandelt, dieses mit W. wäscht und dann daraus mittels Mineralsäure die freie Ellagsäure abscheidet.

Kl. 12q. Nr. 133459 vom 27/8. 1901. [31/7. 1902].

Leo Silberstern, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Monoalkyläthern des 2,3-Dioxynaphtalins.* In ihrer physiologischen Wirkung dem *Guajakol* ähnlichen Monoalkyläthern des Dioxynaphtalins werden erhalten, wenn man das Natronsalz des 2,3-Dioxynaphtalins bei Anwesenheit eines Verdünnungsmittels mit den üblichen Alkylierungsmitteln (Dialkylsulfat, Alkylhalogen, Alkylschwefelsäure) behandelt, wobei in der Hauptmenge die wertvollen Mono- neben geringen Mengen Dialkyläther entstehen. Das *2,3-Monomethyldioxynaphtalin* bildet weifse Nadeln, F. 108°, besitzt einen charakteristischen Geruch und ist in A., Ä., Bzl. ll., in h. W. zll., in k. W. fast unl., in verd. Natronlauge löst es sich unter B. des Natronsalzes schon in der Kälte, in Sodalauge nicht. In seiner physiologischen Wirksamkeit unterscheidet es sich insofern vorteilhaft vom Guajakol, als es nicht die ätzende Wirkung desselben besitzt. *Monoäthyläther*, F. 109—110°.

Kl. 12q. Nr. 133679 vom 31/10. 1900. [28/7. 1902].

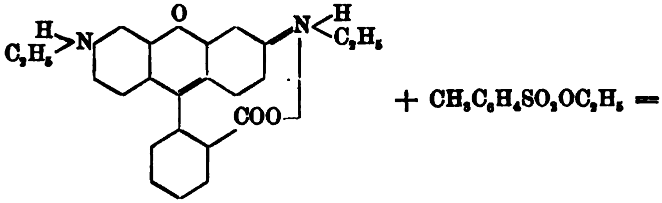
Ferd. Adolf Pertsch, Avully, *Verfahren zur Darstellung von 5-Amidoacetylanthranilsäure.* Die leicht aus Salicylsäure darstellbare *5-Nitro-2-anthranilsäure* wird acetyliert und die erhaltene *5-Nitroacetylanthranilsäure* (gelbe Nadeln aus sd. W., F. 213°, in Eg. und A. in der Kälte wl., in der Hitze ll) reduziert. Die erhaltene 5-Amidoacetylanthranilsäure (aus A. feine, graue Nadeln, in W. und Ä. wl., in A. und Eg. ll.) dient zur Darst. wertvollerer Disazofarbstoffe, als die sind, welche aus der Nitroanthranilsäure selbst erhalten werden.

So erhält man z. B. durch Kuppelung der Diazoverb. mit der Dioxynaphtalindisulfosäure S einen roten Farbstoff, der entacetyliert u. nach der Diazotierung mit Neville-Winther-Säure kombiniert ein äufserst solides u. ausgiebiges Schwarz giebt, welches beim Behandeln mit Seifenlösung noch an Tiefe zunimmt. Würde man Nitroanthranilsäure unmittelbar reduzieren u. dann beide Amidogruppen diazotieren, so ist es nicht möglich, die darauf folgende Kombination mit 2 Mol. Azokomponente nach einander vorzunehmen, es entstehen ohne weiteres Mono- u. Disazokörper neben einander, so dafs man schliefslich immer ein Gemisch von Azofarbstoffen erhält. Es wäre auch denkbar, die Nitroanthranilsäure zu diazotieren, dann mit 1 Mol. einer Azokomponente zu kombinieren u. dann den entstandenen Azokörper zu reduzieren,

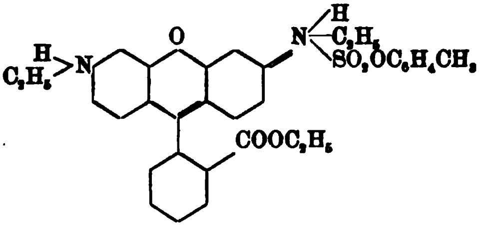
um so die zweite Amidogruppe zu erhalten. Jedoch auch dieser Weg ist ausgeschlossen, da bei der Reduktion Zersetzungen eintreten.

Kl. 22b. Nr. 133474 vom 4/1. 1901. [22/7. 1902].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Alkylierung von Dialkylrhodaminen.* Eine glatte Alkylierung der Dialkylrhodamine durch Einw. von aromatischen Sulfosäurealkylestern gemäfs Pat. 121 200 (vergl. C. **1901**. II. 77) ohne jede Nebenzersetzung (B. von sulfosaurem Dialkylrhodamin) wird erreicht, wenn man die gewöhnliche rotviolette Dialkylrhodaminbase vorher auf 170° erhitzt, wobei 1 Mol. W. entweicht, und erst die zurückbleibende grünrot gefärbte, vollkommen anhydrische Base der Einw. der genannten Ester unterwirft. Der Vorgang wird wahrscheinlich durch nachstehendes Schema dargestellt:



Wasserfreie Form der gefärbten Dialkylrhodaminbase.



Kl. 22d. Nr. 133481 vom 30/3. 1901. [22/7. 1902].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung blauer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe aus p-Monoalkylamido-p¹-oxydialphylaminen.* Blaue schwefelhaltige Farbstoffe von wertvollen Eigenschaften werden erhalten, wenn man monoalkylierte p-Amido-p¹-oxydialphylamine mit Schwefelnatrium und Schwefel bei Ggw. von W. auf 100—140° erhitzt. Die genannten Basen gewinnt man am besten durch Reduktion der bei gemeinsamer Oxydation von monoalkylierten aromatischen Aminen mit p-Amidophenol entstehende Prodd. Das *Monomethyl-p-amido-p¹-oxydiphenylamin* ist ein in sehr beständiger, aus h. W. in schönen, farblosen Nadeln (F. 171°) krystallisierender Körper; der entsprechende monoäthylierte Körper, das *Monoäthyl-p-amido-p¹-oxydiphenylamin*, bildet farblose, kleine Nadeln, F. 140° C. Die aus Monoäthyl-o-toluidin und p-Amidophenol gewonnene Base, das *Monoäthylamido-o-tolyl-p¹-oxyphenylamin*, schmilzt bei 105° C., das aus Monoäthyl-α-naphtylamin u. p-Amidophenol erhaltene *Monoäthylamidonaphtyl-p-oxyphenylamin* bei 170° C. Die Basen lösen sich leicht in SS. und in Alkalien. Die alkal. Lsgg. färben sich sofort intensiv bei der Berührung mit Luft.

Kl. 23b. Nr. 133426 vom 31/5. 1901. [29/7. 1902].

Felix Charles Thiele, Ino M. Parker und **John F. Finke**, New-Orleans, *Verfahren zur Reinigung von Rohölen und deren Destillaten unter Anwendung von*

Salpetersäure. Um die bei der Behandlung von Rohölen und deren Destillaten mit *Salpetersäure* entstehenden, deren Dest. erschwerenden Oxydationsprodd. zu entfernen, wird das Rohprod. mit feinverteilten Metallen, wie *Zink, Aluminium* oder dergl., bei Gegenwart von Alkalilauge zwecks Reduktion der Verunreinigungen behandelt, worauf das gereinigte Öl von dem gebildeten teerigen Bodensatz abgezogen und der fraktionierten Dest. unterworfen wird.

Kl. 40a. Nr. 133687 vom 20/10. 1901. [28/7. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 112018 vom 23/6. 99.; vgl. C. **1900**. II. 606.)

Chemische Fabrik Marienhütte, Langelsheim a. Harz, *Verfahren zur Aufschließung von zink- und bariumhaltigen Bleischlacken.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß bei der Bearbeitung der Schlacke im Oxydierungsverf. statt Chlorcalcium nun *Chlormagnesium* oder ein anderes Chlorid der Schlacke und dem auszuglühenden Rückstand zugesetzt wird. Demzufolge ergiebt sich dann schließlich am Ende des Verf. in der M., aus welcher das Chlorzink entweder ausgelaugt oder durch Sublimation erhalten wird, an Stelle von Calciumsulfat nun *Magnesiumsulfat* oder ein anderes wertvolles Metallsulfat, je nach Art des verwendeten Chlorids.

Kl. 40a. Nr. 133688 vom 17/7. 1901. [29/7. 1902].

Hugh Fitzalis Kirkpatrick-Picard, London, *Verfahren zur Verhüttung von zusammengesetzten Schwefelerzen, insbesondere von bleireichen Zinkerzen.* Um bei der Gewinnung von Zink durch direktes Abdestillieren desselben aus mit einer bei dieser Dest. verkokenden kohlenstoffhaltigen Masse brikettierten, zusammengesetzten Schwefelerzen die vorgängige Röstung zu vermeiden, werden die Erze vor dem Brikettieren mit einem den Schwefel abspaltenden u. bindenden Stoff (fein zerteiltes metallisches Eisen, Eisenoxyd oder Kalk und Kohle etc.) vermischt.

Kl. 40a. Nr. 133958 vom 31/7. 1900. [31/7. 1902].

Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Thoriummetall.* Thoriummetall wird erhalten durch Erhitzen von *Thoriumstickstoff (Thoriumnitrid)* oder Verbb. des Thoriums mit den Elementen der fünften Gruppe des periodischen Systems unter Vermeidung der Oxydationswirkung. Man erhält diese Verbb., wenn man die Elemente der fünften Gruppe im elementaren Zustande oder in Gestalt eines flüchtigen Hydrürs über erhitztes, in irgend einer Weise dargestelltes Thorium leitet, so z. B. das Thoriumnitrid durch Einw. von Ammoniakgas auf Thoriummetall bei Rotglut, das *Thoriumphosphid*, indem man Phosphordämpfe über rotglühendes Thorium leitet, etc. Aus diesen Verbb., z. B. Thoriumnitrid, lassen sich leicht Stäbchen u. dgl. formen, die dann unter Luftabschluß geglüht (1800—2000°) werden. Bei diesen Temperaturen giebt der Nitridkörper vollständig seinen Stickstoff ab, so daß ein Körper aus metallischem Thorium von derselben Gestalt, wie der Nitridkörper hatte, erhalten wird. Hierin liegt der Vorteil des Verf., da sich aus dem bisher erhaltenen metallischen Thorium solche Körper *(Glühstäbchen für elektrische Lampen)* nicht herstellen lassen. Der Luftabschluß zwecks Vermeidung der Oxydationswirkung wird bei dem Verf. dadurch erreicht, daß das Thoriumnitrid mit Kohle umgeben wird.

Schluß der Redaktion: den 28. Juli 1902.

Von **R. FRIEDLAENDER & SOHN** in **Berlin, NW., Carlstr. 11**
sind in sauberen und vollständigen Exemplaren zu beziehen:

Annalen d. Physik u. Chemie 1790—1895. Vollständige Reihe: Journal d. Physik v. Gren, Annalen d. Physik v. Gilbert, Poggendorff, Wiedemann, mit allen Supplem.-Bdn., Beiblättern u. Registern. Gutes Exemplar, in wohlerhaltenen Einbänden. ℳ 3600.—

Annales de Chimie et de Physique. Paris. Depuis le commencement en 1789 jusqu'en 1893 incl., les 6 séries avec toutes les tables, en 341 volumes. Exemplaire complet. ℳ 2400.—

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Vollständig von Beginn an, 1868—1898 incl., mit 3 Generalregistern. Geb. u. br. Originalausgabe (kein Nachdruck). ℳ 900.—
Einzelne Bände und Serien sind ebenfalls vorräthig.

Berichte über d. Versammlgn. der Vereinig. bayerischer Vertreter der angew. Chemie, herg. v. Hilger, Kayser, List u. a. J. 1884—1892. 9 Hefte. Nürnberg u. Berlin 1884—93. gr. 8. ℳ 24.—

Bulletin de la Société Chimique et Répertoire. Paris. 1858—1893 compl. ℳ 850.—

Chemical News, ed. by W. Crookes. Vol. 1—40. 1860—79. 4. bd. ℳ 280.—

Chemical Society. Memoirs and Proceedings of the Chem. Soc. 3 vols cplte. 1841—48. London. 8. Lwdb. ℳ 170.—

— Journal and Proceedings of the Chemical Society of London for 1870—1893 incl. With Index. ℳ 320.—

Chemisches Centralblatt. 1830—1897 incl. Vollständiges Expl. ℳ 680.—

Dingler's Polytechnisches Journal. Compl. von Beginn an. Band 1—260. 1820—1885. Mit allen Tafeln und Registern. (2000 ℳ.) gebd. u. brosch. ℳ 700.—

Forschungsberichte über Lebensmittel und forense Chemie. 4 Bde. complt. 1893—97. ℳ 45.—

Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie. Bd. 1—30. 1862—91 m. 3 Reg.-Bdn. Gebd. ℳ 225.—

Gazzetta Chimica Italiana. Vol. 1—24. 1871—94. (480 ℳ.) ℳ 250.—

Jacobsen's Chem.-techn. Repertorium. Jahrg. 1—22, m. 4 Reg. Berl. 1862 bis 1885. geb. (210 ℳ.) ℳ 80.—

Jahresbericht der reinen Chemie, von Staedel. 9 Bde. 1874—83. (112 ℳ.) ℳ 36.—

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, von Berzelius, Liebig, Kopp u. s. w. Von Beginn an: 1822—1885. 67 Bde. m. 4 Reg. geb. ℳ 680.—

Journal für praktische Chemie. Neue Folge von H. Kolbe und u. E. v. Meyer. Bd. 1—54. 1870—1896 incl. Vollständig, gleichmässig gebunden. ℳ 450.—

Liebig's Annalen der Chemie, herausg. von Liebig u. Wöhler, mit Geiger u. Liebig's Magazin. Cmplt. 1822—1898 incl. mit allen Suppl.-Bdn. u. Registern. geb. Vollständ. Exemplar, in Originaldruck. ℳ 3500.—

Liebig u. Kopp: Jahresbericht der Chemie. Jahrg. 1—40. Giessen und Braunschw. 1847—1890 m. 3 Registerbdn. Cplt. geb. u. br. ℳ 620.—

Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie. Bd. 1—42, für 1855—1896. Mit 3 Registern. Cplt. (763 ℳ.) ℳ 440.—

Zeitschrift für Chemie, Physik u. s. w. Herausg. von Erlenmeyer, Kekulé, Cantor, Fittig u. A. 14 Bde. Cplt. 1858—71 incl. ℳ 320.—

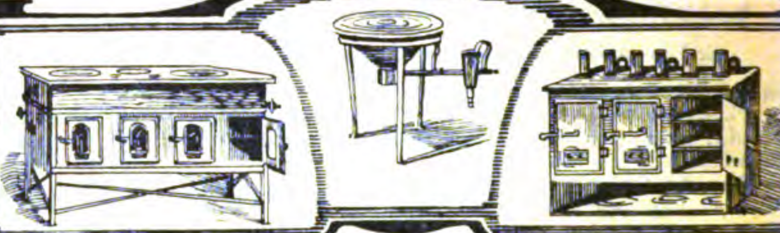
Zeitschrift f. analytische Chemie v. Fresenius. Bd. 1—30. Jahrg. 1862—1891 m. Suppl. u. Registern. geb. ℳ 225.—

Zeitschrift für angewandte Chemie v. F. Fischer. 1887—97. ℳ 110.—

Zeitschrift f. physikalische Chemie herausgegeben von Ostwald und Van't Hoff. Bd. 1—25. 1887—98. ℳ 480.—

Zeitschrift des Vereins f. Rübenzuckerindustrie v. Scheibler u. Stammer. Bd. 1—48 m. 4 Regist. 1850—1898. Cplt. (2200 ℳ.) ℳ 1200.—

Zeitschrift, Neue, für Rübenzuckerindustrie von Scheibler, enthält alle Patentschriften etc. Bd. 1—41 incl. mit Reg. 1878—99. 4, mit vielen Tafeln. (1027 ℳ.) ℳ 185.—



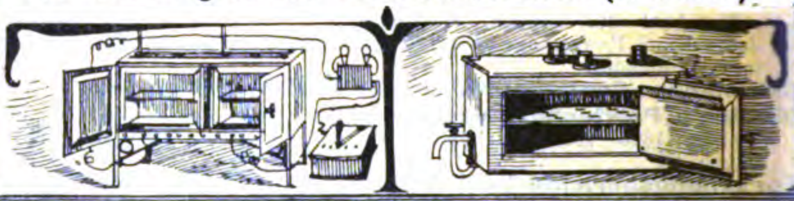
H. Hanfland.

Gegr. 1865. **Berlin NO. 43.** Friedenstr. 108.

Fabrik chemischer und bacteriologischer Apparate.

Ältestes Etablissement für die Herstellung von Trockenschränken, **Dampftrockenschränken,** allen Metallgegenständen f. den Gebrauch in Laboratorien.

Electrisch geheizte Trockenschränke (D. R. G. M.).



Patentanwalts-Bureau

A. Kuhnt & R. Deissler

BERLIN N.W. 6.

Gegr. 1878

Bureauvorsteher bei Rechtsanwalt und Notar, 35 Jahre, verheirathet, firm in Prozess und Notariat, gründliche Kenntniss des Hypotheken- und Zwangsvollstreckungswesens, 8 Jahre auf letzter Stelle, sucht **Stellung in industriellem Unternehmen** (Brauerei, Fabrik), am liebsten Berlin oder Umgegend. Stellung noch ungekündigt. Gefällige Offerten erbittet Bureauvorsteher **Orlick, Eberswalde,** Schicklerstrasse No. 69.

„**Verbands**"-**Chemiker**, exakt. Analytiker, mit landwirthschaftlichen Kenntnissen (Diplom-Zeugniss), sucht passende Stelle. Offert. unt. **J. R. 7235** befördert **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von **W. Preyer.**

104 Seiten gross-8, mit 1 lithographischen Tafel. Preis 4 ℳ.

Patent-Bureau Richard Lüders

Patentanwälte Dr. B. Alexander-Katz und A. Ohnimus.

GÖRLITZ. BERLIN NW. 7, MITTELSTR. 24.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Theil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 8.
S. 557—616.

1902. Bd. II.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig: — Dr. Henle in Hattenheim. — Dr. Hönigsberger in Berlin. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. R. Hase, Über die Messung hoher Temperaturen etc. 557. — O. Stephani u. Th. Böcker, Ein neuer Extraktionsapparat 557. — F. Pilz, Neue Laboratoriumsapparate 558.

Anorganische Chemie. E. Wedekind, Einwirkung des Chlor-, Brom- und Fluorwasserstoffs etc. 558. — Frau Curie, Atomgewicht des Radiums 558. — R. Boulouch, Über die unterhalb 100° entstehenden Gemische von Schwefel und Phosphor 559. — L. W. MacCay, Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure 559. — Georg A. Hulett und Lucius E. Allen, Die Löslichkeit des Gipses 560. — A. Recoura, Einwirkung der Salzsäure etc. 561. — R. J. Meyer u. M. Koss, Die Einwirkung alkoholischer Salzsäure etc. 561. — Sterba, Über das Ceriumsilicid 562. — G. Wyrouboff, Unterss. über die Konstitution der Chromverbb. 562. — J. Aloy, Über eine Farbenreaktion der Uransalze etc. 563. — H. Moissan, Unters. über das Ammoniumamalgam 563. — Georges Viard, Ausfällung von Kupferchlorid etc. 563. — S. Tanatar u. M. Levin, Suboxyde des Kadmiums 564. — L. Pissarshewski, Einige Worte über die Überwolframsäure etc. 565. — Thomas M. Taylor, Die Ammoniumwolframate 565.

Organische Chemie. O. Lutz, Über einige Fälle der Sauerstoffwanderung in dem Molekül 567. — Marcel Guerbet, Einwirkung der Alkohole etc. 567. — C. W. Jörgensen, Einige Versuche zur Darstellung von Thionsäuren etc. 567. — Einar Biilmann, Zur Chemie der organischen Quecksilberverbb. 569. — Martin Freund u. Alfred Schander, Thiosemicarbazid als Reagens auf Aldehyde etc. 572. — O. Lutz, Einwirkung von Ammoniak etc. 572. — L. Balbiano, Über die isomeren Laktonsäuren, die sich von der Methyl-2-dimethyl-3-oxy-2,4-pentandisäure ableiten 573. — B. H. J. ter Braake, Die Anaëropolarimetrie 573; Die Einwirkung von Wasser etc. 574. — L. Bouveault und R. Locquin, Einwirkung der salpetrigen Säure etc. 574. — Carl Neuberg, Isolierung von Ketosen 575. — A. M. Nastjukow, Reaktion zwischen Benzol und Cellulose 576. — Hermann Grossmann, Über einige Rhodanverbb. des Kadmiums 576. — Henry L. Wheeler und Treat B. Johnson, Unterss. über Thiocyanate etc. 577. — Emil Fischer u. Hermann Tüllner, Verwandlung der Isoharnsäure etc. 578. — A. Seyewetz u. Biot, Verbb. des Natriumtetrazoditolylsulfits mit den aromatischen Aminen und Phenolen etc. 580. — Réne Dhommée,

Einwirkung von Ammoniak auf Benzylchlorid etc. 580; Über einige Benzylaminsalze 580. — Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux, Darstellung und Nitrierungsversuche einiger Derivate des Toluol-p-sulfochlorids 580. — P. Brenans, Neues Dijodphenol 580. — Pietro Bartolotti und Adolfo Linari, Synthesen von zwei Benzoxylenolen 580. — N. Zelinsky, Synthese der Benzoësäure etc. 581. — A. Purgotti und A. Contardi, Unters. über die Konstitution einer neuen Dinitro-o-chlorbenzoësäure etc. 581; Derivate der o-Chlor-m-dinitrobenzoësäure 582. — R. Flürscheim, Addition von Alkoholen etc. 583. — August Klages, Zur Kenntnis der Styrole 584; Synthese arylierter Äthylenbenzole 587; Über das Phenylbutadiën 587. — C. Liebermann und C. N. Riiber, Über Allophenylbutadiën 588. — N. Zelinsky, Über optisch aktive, gesättigte, cyklische Kohlenwasserstoffe 588. — N. Zelinsky und S. Namjetkin, Über die Synthese von Methyl-1-cyklopentanol-1 589. — N. Zelinsky und A. Moser, Über Ringschließung mittels magnesiumorganischer Verbb. etc. 590. — N. Zelinsky u. M. Roschdestwensky, Über eine Methylcyklohexanose 590. — N. Zelinsky, Über eine direkte Synthese hexahydroaromatischer und überhaupt cyklischer Polymethylencarbonsäuren 590. — F. D. Dodge, Die Konstitution des Camphens 591. — A. B. Aubert, Konstanten einiger ätherischer Öle 592. — M. Gomberg, Über dreiwertigen Kohlenstoff 593. — C. Graebe, Konstitution des Auramins etc. 593. — E. Léger, Bildung von Anthrachinonderivaten etc. 594; Über einige mit Hilfe der Aloïne erhaltene Anthrachinonderivate 594. — Leonhard Wacker, Austausch der Diazogruppe durch die Amidogruppe 594. — St. v. Kostaneki und L. Paul, Über den Abbau des Brasilins 595. — St. v. Kostanecki und E. Plattner, Über ein beizenziehendes Tetraoxyflavon 596. — E. David und St. v. Kostanecki, Über das 2-Oxychromon 596. — A. E. Tschitschibabin, Reduktionsprodukte von α- und γ-Benzylpyridin 597. — Emil Fischer, Neue Aminosäure aus Leim 597. — Hermann Decker, Über einige Ammoniumverbb. 598. 599. — Wilhelm Koenigs und Ferdinand Stockhausen, Über β-Oxychinaldin etc. 600. — Otto Fischer und Rudolph Endres, Einwirkung von Jodalkylen etc. 601.

Physiologische Chemie. S. Fokin, Über Leinöl 601. — D. Tschernewski, Über den Ölgehalt etc. 602. — Schlagdenhauffen u. Reeb, Gegenwart von Lecithin etc. 602. — F. Sarosek, Zusammensetzung des Gerbstoffes „Taran" 602. — E. Gley u. P. Bourcet, Schwankungen des Jods im Blute 602. — R. Lépine u. Boulud, Über die Glucuronsäure im Hundeblut 603. — Armand Gautier, Vorkommen einer fibrinogenen Substanz in dem Eiweiſs der Vogeleier, welche sich in vitro in pseudoorganisierte Häutchen verwandeln kann 603. — S. Dombrowski, Methode zur Trennung der Mehrzahl der in den komplexen tierischen oder pflanzlichen Flüssigkeiten enthaltenen ternären Substanzen und mehrerer, die letzteren begleitenden Basen 604.

Mineralogische und geologische Chemie. A. Pelikan, Pseudomorphose von Magnetit und Rutil nach Ilmenit 604. — J. Fromme, Brunsvigit, ein neuer Leptochlorit aus dem Radauthale 604. — C. Doelter, Chemische Zusammensetzung und Genesis der Monzonigesteine 604. 605. — J. E. Hibsch, Über Sodalithaugitsyenit im böhmischen Mittelgebirge etc 605. — E. Wittich, Über Blasenzüge aus dem Melaphyr 606. — F. Becke, Über die Einschlüsse des Granits von Flamanville 606. — J. Morozewicz, Über Mariupolit etc. 607. — T. L. Phipson, Sandalinaöl 608. — Thomas Gray, Die Phenole aus Schieferöl 608. — John Walter Leather, Einige auſserordentlich salzreiche, indische Quellwässer 608. — Rosenbusch, Über Thermen etc. 608. — W. W. Fisher, Alkalihaltige Wässer aus dem unteren grünen Sandstein 608.

Analytische Chemie. Dié, Apparat zur gleichzeitigen Entnahme von Wasserproben für chemische und bakteriologische Unters. 608. — K. W. Charitschkoff, Fraktionierte Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Isopentan 609. — C. B. Williams, Bestimmung von Schwefelsäure in Böden 609. — U. Antony, Bestimmung des Gesamtschwefels in Brennstoffen 609. — A. Reitlinger, Bestimmung des Schwefels etc. 610. — W. J. Dibdin u. R. G. Grimwood, Nachweis und Bestimmung minimaler Mengen von Schwefelwasserstoff in Steinkohlengas 610. — G. Wyrouboff, Trennung des Berylliums 610. — A. Kolb, Eine neue Fällungs- und Trennungsmethode für Thorerde 610. — Felix Bischoff, Zur Analyse des Eisens 611. — John V. R. Stehman, Die Anwendung der Eschka'schen Methode auf Roheisen 612.

Patente 612.

Namenregister.

Allen, L. E. 560.
Aloy, J. 563.
Antony, U. 609.
Aubert, A. B. 592.
Balbiano, L. 573.
Bartolotti, P. 580.
Becke, F. 606.
Biilmann, E. 569.
Bischoff, F. 611.
Biot 580.
Böcker, T. 557.
Boulouch, R. 559.
Boulud 603.
Bourcet, P. 602.
Bouveault, L. 574.
Braake, B. H. J. ter 573. 574.
Brenans, P. 580.
Charitschkoff, K. W. 609.
Contardi, A. 581. 582.
Crépieux, P. 580.
Curie, Frau 558.
David, E. 596.
Decker, H. 598. 599.
Dhommée, R. 580.
Dibdin, W. J. 610.
Dié 608.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band II. Nr. 8. 20. August.

Apparate.

R. Hase, *Über die Messung hoher Temperaturen mit dem Pyrometer Wanner.* Vf. bespricht das neue *Pyrometer von Wanner* (Chem.-Ztg. **25**. 1029; C. **1902**. I. 7) bei welchem der Temperaturbestimmung keine obere Grenze gesetzt ist. Bei Messungen am Hochofen wurde für abfliefsende Schlacke einmal 1424°, ein andermal 1372° gemessen. Das flüssige Eisen beim Abstich hatte 1372—1384°, Glasschmelzofen 1530 und 1630°. Für Zirkonplättchen im Sauerstoffgebläse wurde 2090° gefunden u. für das elektrische Bogenlicht mit Dochtkohle 3370—3470°, mit Retortenkohlen 3560—3610°. (Z. f. angew. Ch. **15**. 715—17. 15/7. [22/5.*] Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Düsseldorf.) Woy.

O. Stephani u. Th. Böcker, *Ein neuer Extraktionsapparat.* Für die Extraktion von Fll. mit spezifisch schweren Extraktionsmitteln und für die Extraktion von festen Körpern mit jedem beliebigen Mittel empfehlen die Vff., speziell wenn es sich z. B. um die Ausschüttelung in W. ll. Verbb. mit Chlf. aus starken Laugen oder sehr konz. Salzlsgg. handelt, den in Fig. 20 abgebildeten App. Derselbe ist im Prinzip ein Scheidetrichter; seine einzelnen Teile sind an einem Stativ angeordnet. — Soll eine Fl. mit einem Solvens von hoher D. extrahiert werden, so füllt man bei geschlossenem Hahn *g* durch *H* Lösungsmittel bis zum Niveau *a* ein und schichtet die zu extrahierende Substanz bis *b* darüber. Hierauf wird das Solvens, welches im Siedegefäfs *D* bis zur Höhe *e* eingefüllt wurde, zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe gehen durch *F*, F_1 und F_2 in den Kühler *S* und fliefsen verdichtet durch den Verteiler *V*, dessen Querschnitt Fig. II. zeigt, nach *A*. Um eine kontinuierliche Extraktion zu erzielen, wird der Hahn *g* so eingestellt, dafs Zu- u. Ablauf sich gleich bleiben. — In den engen Hals von *A* wird etwas Glaswolle gebracht, welche eventuell entstehende Emulsionen sofort beseitigt. — Die Kühlschlange *G* dient dazu, die zu extrahierende Substanz vor der Erwärmung zu schützen u. gleichzeitig einen Verlust an Lösungsmittel zu verhüten. — Soll der App. zur Extraktion fester Substanzen verwendet werden, so wird *G* entfernt, die Substanz bis *b* aufgefüllt und mit Filtrierpapier überschichtet. Je nachdem die Extraktion so bewirkt werden soll, dafs die Substanz im Extraktionsmittel

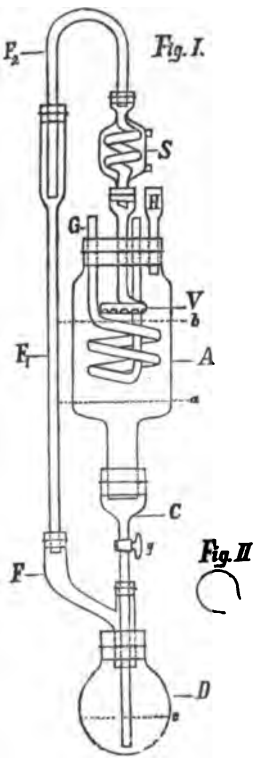


Fig. 20.

schwimmt oder von diesem nur durchrieselt wird, stellt man den Hahn *g* entsprechend ein oder öffnet ihn ganz. Bei der Anwendung sich leicht wieder verdichtender Solvenzien streift man über F_1 einen Kühlmantel, durch welchen Wasserdampf geleitet wird. — Der gesetzlich geschützte App. ist von DESAGA-Heidelberg zu beziehen. — Die einzelnen Dichtungen sind durch Kork hergestellt; sollen jedoch Lösungsmittel Verwendung finden, die von Kork leicht durchgelassen werden, so nimmt man statt des Rohres *c* einfach einen Durchlaßhahn (eventuell mit oben eingeblasener Kugel), der in den engen Hals von *A* so eingesetzt wird, daß das in das Gefäß ragende Ende mit seiner Mündung ca. 1 cm über dem Kork steht. Durch kleine Mengen Quecksilber oder sonst einer passenden Substanz schützt man letzteren vor der Berührung mit dem Extraktionsmittel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2698—2700. 26/7. [27/6.] Chem. Lab. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

F. Pilz, *Neue Laboratoriumsapparate.* 1. Zum Glühen der in GOOCH-Tiegel gebrachten Ndd. von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia empfiehlt Vf. ein *Rotationsglühgestell*, bei dem ein massives Stativ einen drehbaren Kranz von 5—6 Eisenringen trägt, auf denen je ein Tiegeldreieck befestigt ist. Der mit dem Nd. frisch beschickte Tiegel wird noch feucht aufgesetzt und jedesmal, sowie ein weiterer Tiegel beschickt ist, um eine Fünftel-, bezw. Sechsteldrehung des Kranzes vorgeschoben. Durch geeignet gestellte Brenner, die dem Tiegel mit dem weiteren Vorschieben immer näher stehen, wird der Tiegel vorgetrocknet und schließlich auf dem letzten Brenner fertig geglüht. Durch einfaches Vorschieben, das durch einen als Sperrvorrichtung wirkenden Stift reguliert werden kann, wird daher ein fortlaufendes Vortrocknen und Glühen erzielt, ohne daß Tiegel oder Brenner verstellt zu werden brauchen. 2. Zur Einwage von Superphosphat für die Analyse benutzt Vf. eine frei hängende Wage, die an Stelle einer Wagschale einen sog. *Wagschalentrichter* aus Glas trägt, in dessen kurz abgeschnittenem Hals innen ein über den Rand des Trichters hinausragender Glaszapfen eingeschliffen ist. Nachdem die Substanz abgewogen ist, setzt man den Trichter direkt auf den Kolben und vermag nun die Substanz nach dem Heben des Zapfens verlustlos und bequemer als in der bisher üblichen Weise in den Kolben zu bringen. Der gesetzlich geschützte Trichter wird von PAUL HAACK, Wien, geliefert. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 5. 921—23. Juli. Wien. Landw. Chem. Vers.-Stat.) MACH.

Anorganische Chemie.

E. Wedekind, *Über die Einwirkung des Chlor-, Brom- und Fluorwasserstoffs auf die Sulfomonopersäure.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 712—14. 20/7. — C. 1902. II. 247.) DÜSTERBEHN.

Frau Curie, *Über das Atomgewicht des Radiums.* Durch fraktionierte Krystallisation des größten Teils der ihr zur Verfügung stehenden Menge radiumhaltigen Bariums gewann Verfasserin etwa 1 dg reines Radiumchlorid, das sie zur Atomgewichtsbestimmung benutzte. Durch die Bestimmung des in einer bekannten Menge wasserfreien Radiumchlorids enthaltenen Chlors als AgCl wurde der Mittelwert 225 erhalten, der wahrscheinlich bis auf eine Einheit genau ist. Die gleiche Menge $BaCl_2$ ergab unter den gleichen Bedingungen Werte zwischen 137 und 138. — Das bei den Bestimmungen entstehende AgCl wurde stets radioaktiv und leuchtend, enthielt aber keine wägbare Menge Radium. Bei der Abscheidung des Radiumchlorids aus der salzsauren Lsg. des zuvor sorgfältig gereinigten radiumhaltigen $BaCl_2$ wurden, als die Anreicherung des Radiums ziemlich vorgeschritten war, Krystalle erhalten,

die, zuerst farblos, sich in der Fl. nach einigen Stunden gelb oder rosa färbten. Diese Farbe verschwand beim Auflösen der Krystalle und scheint durch die gleichzeitige Ggw. von Radium und Ba bedingt zu sein, denn das reine Radiumchlorid ist farblos. Das wasserfreie Radiumchlorid ist selbstleuchtend. — Das Radium gehört zur Gruppe der Erdalkalimetalle, und zwar in die Reihe des Urans und Thoriums. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 161—63. [21/7.*].) DÜSTERBEHN.

R. Boulouch, *Über die unterhalb 100° entstehenden Gemische von Schwefel und Phosphor.* Die Bestimmung der EE. und FF. der aus wechselnden Mengen von P und S bestehenden Gemische führte zu folgenden Schlufsfolgerungen: 1. Es existiert unterhalb 100° keine einheitliche, gut definierte Verb. des S und P. — 2. Es giebt Mischkrystalle von P und S, die reich an S und der oktaëdrischen Modifikation des letzteren isomorph sind; dieselben können leicht in flüssigem Zustande falsche Gleichgewichte bilden. — 3. Es existieren Mischkrystalle, die reich an P und der farblosen Modifikation desselben isomorph sind; sie können selbst bei sehr niedriger Temperatur infolge der erwähnten B. falscher Gleichgewichte isoliert werden. — 4. Es giebt einen eutektischen Punkt — ein Konglomerat der beiden Arten von Mischkrystallen, welches 0,228 S u. 0,772 P enthält, schm. rasch u. vollständig bei 9,8° —, der eine wohldefinierte Verb. vortäuscht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 165—68. [21/7.*].) DÜSTERBEHN.

L. W. Mac Cay, *Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure.* In der vorliegenden Abhandlung führt Vf. aus, dafs sich die früher (Z. anorg. Ch. **29**. 36; C. **1902**. I. 244) beschriebenen Vorgänge bei der Einw. von H_2S auf Arsensäure mit dem OSTWALD'schen „Gesetz der Reaktionsstufen" in Einklang befinden. — Da Arsen auch basische Eigenschaften besitzt, kann angenommen werden, dafs in einer wss. Arsensäurelsg. neben der sauren auch basische Dissociation statthat, so dafs das Gleichgewicht in einer solchen durch die Gleichung:

$$OH' + H_2AsO_3^{\cdot} \rightleftarrows H_3AsO_4 \rightleftarrows H_2AsO_4' + H^{\cdot}$$

dargestellt wird. Wegen der beträchtlichen Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen ist der Wert $C_{(OH')}$ aufserordentlich klein, während der Wert $C_{(H_2AsO_3^{\cdot})}$ noch merkbar sein kann. Wird in eine wss. Arsensäurelsg. H_2S eingeleitet und die Lsg. mit H_2S (SH'-Ionen) gesättigt erhalten, so vereinigen sich einige $H_2AsO_3^{\cdot}$-Ionen mit einigen SH'-Ionen zu undissociierter Monosulfoxyarsensäure, wodurch das Gleichgewicht des Systems gestört und die B. neuer $H_2AsO_3^{\cdot}$-Ionen ermöglicht wird. Bei Monosulfoxyarsensäure sind zwei Arten basischer Dissociation möglich:

$$1.\ H_3AsO_3S \rightleftarrows SH' + H_2AsO_3^{\cdot}$$

$$2.\ H_3AsO_3S \rightleftarrows OH' + H_2AsO_2S^{\cdot}.$$

Da in der Lsg. die Konzentration der SH'-Ionen die Konzentration der OH'-Ionen bei weitem überwiegt, wird die zweite Art vorherrschen. Die Vereinigung von $H_2AsOS_2^{\cdot}$-Ionen mit SH'-Ionen führt dann zur B. von Disulfoxyarsensäure. Der geringen Ionenkonzentration entspricht die Langsamkeit der Rkk. Die von BRAUNER und TOMICEK (J. Chem. Soc. London **53**. 145) und NEHER (Z. anal. Ch. **32**. 45; C. **93**. I. 319) konstatierte Beschleunigung der Umwandlung der Arsensäure in Sulfarsensäure bei Ggw. starker SS. erklärt sich dadurch, dafs durch Anwachsen des Wertes $C_{(H^{\cdot})}$ der Wert $C_{(OH')}$ in stärkerem Mafse herabgesetzt wird, als der Wert $C_{(HS')}$.

Die beim Einleiten von H_2S in wss. Arsensäurelsg. stattfindende Reaktionsfolge läfst sich folgendermafsen darstellen:

1. $H_3AsO_4 \rightleftarrows H_3AsO_3^{\cdot} + OH'$
2. $H_3AsO_3^{\cdot} + SH' = H_3AsO_3S$
3. $H_3AsO_3S \rightleftarrows H_3AsO_2S^{\cdot} + OH'$
4. $H_3AsO_2S^{\cdot} + SH' = H_3AsO_2S_2$
5. $H_3AsO_2S_2 \rightleftarrows H_3AsOS_2^{\cdot} + OH'$
6. $H_3AsOS_2^{\cdot} + SH' = H_3AsOS_3$
7. $H_3AsOS_3 \rightleftarrows H_3AsS_3^{\cdot} + OH'$
8. $H_3AsS_3^{\cdot} + SH' = H_3AsS_4$.

$2H_3AsS_4$ zerfallen dann in $As_2S_5 + 3H_2S$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 661—67. Juli. [31/3.] Princeton. N.-Y.) ALEXANDER.

Georg A. Hulett und **Lucius E. Allen**, *Die Löslichkeit des Gipses.* Unter Berücksichtigung der von HULETT in seiner Abhandlung über die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit (Z. physik. Ch. **37**. 385; C. **1901**. II. 161) aufgestellten Gesichtspunkte haben Vff. die normale Löslichkeit des Gipses bestimmt. Es werden die bei Löslichkeitsbestimmungen im allgemeinen nötigen Maſsnahmen besprochen u. die angewandten App. u. analytischen Methoden beschrieben. Die Ausführung der Bestimmungen geschah in der folgenden Weise. Übersättigte Gipslsgg. wurden bei der betreffenden Temperatur im Thermostaten über Gipsplatten so lange gerührt, bis die Leitfähigkeit, die alle 5—10 Minuten gemessen wurde, konstant geworden war. Beim Rühren wurde dafür Sorge getragen, daſs die Platten in Ruhe blieben, und keine Zerkleinerung derselben stattfinden konnte. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Temperatur	Gramm $CaSO_4$ in 100 ccm Lsg. Duplikate	Millimoleküle für 1 l	$D_{T^0}^{T^0}$	λ für T^0	λ für 25°	Zeit, in welcher die Leitfähigkeit konst. wurde. Minuten
0°	{0,1760, 0,1758}	12,926	1,001 970	0,000 945	0,001 985	—
10°	{0,1931, 0,1926}	14,177	1,001 727	0,001 486	0,002 080	90
18°	{0,2017, 0,2015}	14,817	1,000 590	0,001 830	—	80
25°	{0,2083, 0,2078}	15,295	0,999 109	0,002 206	0,002 206	75
30°	{0,2092, 0,2089}	15,361	0,997 891	0,002 445	—	60
35°	{0,2096, 0,2096}	15,405	0,996 122	0,002 68	0,002 226	50
40°	{0,2097, 0,2097}	15,413	0,994 39	0,002 845	0,002 232	45
45°	{0,2086, 0,2081}	15,310	0,992 370	0,003 045	0,002 264	60
55°	{0,2012, 0,2007}	14,765	0,987 96	0,003 375	—	40
65,3°	{0,1934, 0,1930}	14,200	0,982 56	0,003 603	—	45
75°	{0,1851, 0,1844}	13,575	0,977 724	—	—	40
100°	{0,1624, 0,1615}	11,900	—	—	—	—
107°	—	(11,390)	—	—	—	—

Das Resultat für 107° (der Übergangstemperatur in $CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$) ist extrapoliert. Die Gewichte sind auf das Vakuum korrigiert. Die D.D. differieren fast übereinstimmend um 0,002 von der D. des Wassers. Die Leitfähigkeit ist in Normaleinheiten angegeben. Die Resultate werden mit den zum Teil wesentlich verschie-

denen Löslichkeitsbestimmungen anderer Autoren verglichen. Nach den Resultaten der Vff. liegt das Maximum der Löslichkeit bei 40°. Die Gründe für das Sinken der Löslichkeitskurve bei 40° sind noch nicht klargelegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 667—79. Juli. [2/4.] Dep. of General Chemistry. Univ. of Michigan.) ALEX.

A. Recoura, *Einwirkung der Salzsäure auf die Sesquisulfate des Aluminiums, Chroms und Eisens.* Die Sesquisulfate des Al, Cr und Fe gehen bei der Einw. von überschüssiger Salzsäure in der Hitze in die Verbb. $AlSO_4Cl \cdot 6H_2O$, $CrSO_4Cl \cdot 6H_2O$ und $Fe_2 \cdot 3SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$ über. — Zur Darst. des *Chromchlorosulfats*, $CrSO_4Cl \cdot 6H_2O$, trägt man 60 g violettes Chromsulfat in 50 ccm sd. rauchender Salzsäure ein, erhält die entstehende, grüne Lsg. $^1/_4$ Stunde im Sieden, stellt sie darauf zur Krystallisation bei Seite und wäscht die nach einigen Tagen ausgeschiedene Krystallmasse mit einer Mischung aus A. und Aceton aus. Grünes Pulver, ll. in W., unl. in A. und Aceton. Die Verb. enthält, wie das grüne und violette Chromsulfat, 6 Mol. Konstitutionsw. (vergl. WYROUBOFF, S. 423 und 562); das Chlor wird aus der grünen Lsg. bei 0° in Ggw. von etwas HNO_3 durch $AgNO_3$ nicht sofort gefällt, während das gesamte SO_3 durch $BaCl_2$ augenblicklich niedergeschlagen wird. Im Laufe einer gewissen Zeit wird die grüne Lsg. violett und enthält dann lediglich ein Gemisch von violettem Sulfat und Chlorid, welch letzteres durch $AgNO_3$ sofort gefällt wird.

Wird das Chlorosulfat $CrSO_4Cl \cdot 6H_2O$ auf 85° erhitzt, so verliert es allmählich W., zunächst 1 Mol., und geht in das Chlorosulfat $CrSO_4Cl \cdot 5H_2O$ über. In der wss. Lsg. dieser Verb. wird auch durch $BaCl_2$ sofort kein Nd. mehr erzeugt, die SO_3 ist also mit in das komplexe Radikal eingetreten. Bei längerem Erhitzen auf 85° giebt das Chlorosulfat weiter W. ab, wird schwerer l., verliert aber gleichzeitig auch etwas HCl. Die Bestimmung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung in wss. Lsg. (18,8) bestätigte, dafs in dem Chlorosulfat $+ 5H_2O$ ein Nichtelektrolyt vorliegt (das Chlorosulfat $+ 6H_2O$ lieferte den Wert 23,7, das violette Sulfat den Wert 40). In wss. Lsg. geht das Chlorosulfat $CrSO_4Cl \cdot 5H_2O$ rasch wieder in das Chlorosulfat $+ 6H_2O$ über. Weniger leicht erfolgt dieser Übergang bei den noch wasserärmeren Chlorosulfaten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 163—65. [21/7.*].)

DÜSTERBEHN.

R. J. Meyer und **M. Koss**, *Die Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf die Ceriterden.* Die alkoh. oder äth. Chlorwasserstoffsäure, welche von KOPPEL (Z. anorg. Ch. **18**. 305; C. **99**. I. 167) zur Darst. von Doppelsalzen des Certetrachlorids, sowie von R. J. MEYER u. BEST (Z. anorg. Ch. **22**. 169; C. **99**. II. 1043) zur Gewinnung von Doppelsalzen des Mangantrichlorids verwertet wurde, konnte auch zur Isolierung der in W. und wss. Salzsäure sll. Chloride der seltenen Erden brauchbar sein. Es zeigte sich jedoch, dafs die sich aus der alkoh. Salzsäure abscheidenden Chloride Krystallalkohol enthalten, welcher über Schwefelsäure nicht vollständig u. bei 100° nur unter gleichzeitigem Verlust von Chlor abgegeben wird. Auf Zusatz von W. zur konz. alkoh.-salzsauren Lsg. der Oxyde krystallisierten Hydrate der Chloride aus; letztere besitzen bei den einzelnen Erden sehr verschiedene Löslichkeit, neigen aber so stark zur B. isomorpher Mischungen, dafs Trennungen mit ihrer Hilfe praktisch nicht durchführbar sind. — Aus den alkoh.-salzsauren Legg. lassen sich die Chloride durch gewisse organische Basen — besonders gut durch *Pyridin* — in Form krystallisierter, alkoholhaltiger Doppelsalze fällen, die in W. sll. sind und an der Luft zerfliefsen. Die Beständigkeit dieser Doppelsalze ist beim Didym gering, nimmt aber merklich vom Praseodym über das Neodym zum Cer und Lanthan hin zu. — Selbst stark geglühtes *Didymoxyd* ist in mit HCl-Gas gesättigtem A. ll.; aus der konz. gelbgrünen bis grünlich braunen Fl. fällt die *Verbindung* $DiCl_3, 3C_2H_6O$ als Krystallbrei nieder. Die grüne alkoh.-salzsaure Lsg. des Chlorids zeigt ein wesentlich

anderes Absorptionsspektrum als die wss. Lsg.; auf Zusatz von wenig W. scheidet sie das Hydrat $DiCl_3 + 6H_2O$ in rosa Nädelchen und auf Zusatz von Pyridin das Pyridinalkoholat in fast farblosen Nädelchen ab. — *Praseodymsuperoxyd* wird in sd. alkoh. Salzsäure nur langsam unter Reduktion und Chlorentw. gelöst; W. fällt das Heptahydrat, $PrCl_3 + 7H_2O$, in hellgrünen Nädelchen; mit Pyridin bildet sich das leicht veränderliche Doppelsalz $PrCl_3, 3C_5H_5N \cdot HCl + xC_2H_6O$. — Alkoh. Salzsäure giebt mit *Neodymoxyd* eine rein blaue Lsg.; das Pyridindoppelsalz des Chlorids, $NdCl_3, 3C_5H_5N \cdot HCl$, zart blaue Nadeln, nimmt leicht W. auf. — Reines *Cerdioxyd* wird von alkoh. Salzsäure kaum angegriffen; Cercarbonat liefert mit alkoh. Salzsäure ein wl. krystallinisches Alkoholat, das sehr schnell A. verliert u. mit W. das Hydrat $2CeCl_3 + 15H_2O$ liefert. — Die relativ beständige Pyridindoppelverb. des Chlorids, $CeCl_3, C_5H_5N \cdot HCl + 2C_2H_6O$, bildet weifse, sehr hygroskopische Nädelchen. — *Lanthanchlorid* ist als Alkoholat, $LaCl_3 \cdot 2C_2H_6O$ (weifse, sehr beständige Nädelchen), wie als Hydrat, $2LaCl_3 + 15H_2O$, in alkoh. Salzsäure am leichtesten l.; auch die Pyridindoppelverb., $2LaCl_3, 3C_5H_5N \cdot HCl + 2C_2H_6O$, welche der Cerverb. äufserlich völlig gleicht, ist von bemerkenswerter Beständigkeit. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2622—26. 26/7. [16/7.] Wiss.-chem. Lab. Berlin N.) Stelzner.

Sterba, *Über das Ceriumsilicid.* Zur Darst. des Ceriumsilicids, $CeSi_2$, erhitzte Vf. ein Gemisch von 172 g Ceroxyd u. 85,2 g fein pulverisiertem Si mit Hilfe eines Stromes von 600 Amp. und 100 Volt zum Schmelzen, behandelte die mechanisch von der Schlacke befreite, zerkleinerte Schmelze mit 5%iger Kalilauge und reinigte die Krystallm. durch Schlämmen. Stahlgraue, sehr spröde, mkr. Krystalle, deren schwarzes Pulver die D^{17}. 5,67 besitzt, unl. in W. und den organischen Lösungsmitteln. H ist ohne Wirkung auf das Silicid, F reagiert bereits in der Kälte, Cl, Br, J erst bei höherer Temperatur, O und HCl-Gas bei Rotglut, S und Se bei ihren Kpp. unter Glüherscheinungen. Beim Erhitzen mit Mg-Pulver in einer H-Atmosphäre entsteht ein mit HCl selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff entwickelndes Magnesiumsilicid. Die Mineralsäuren zers. das Silicid unter H-Entw., H_2S verwandelt es in Sulfid. Durch W. wird das $CeSi_2$ nur sehr langsam, durch Wasserdampf erst bei Rotglut angegriffen. Wss. Alkalien sind fast ohne Wirkung, schm. reagieren unter Glüherscheinungen. NH_3-Gas reagiert bei Rotglut. Im elektrischen Ofen schm. das Silicid und erstarrt dann zu einer silberähnlichen, krystallinischen M. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 170—72. [21/7.*].) Düsterbehn.

G. Wyrouboff, *Untersuchungen über die Konstitution der Chromverbindungen (II.).* (Fortsetzung von S. 423.) Der erste Vertreter der Chromsulfosäuren ist eine zweiwertige S. $[Cr_2O(OH)_2(OH)_2(SO_3)_4]O(OH)_4(OH)_2$, die 4 unveränderliche, 4 allen Gliedern der Reihe eigentümliche, alkoh. und 2 saure OH-Gruppen enthält. Von den 3 verschiedenen OH-Gruppen sind die alkoh. die beweglichsten; sie können durch die gemeinsame Einw. von Hitze und H_2SO_4 herausgenommen werden. Die hierdurch entstehende Recoura'sche *Sulfochromsäure*, $Cr_2O_2(OH)_2(OH)_2(SO_3)_4O_2(OH)_2$, erzeugt in den Lsgg. der Metallverbb. Ndd., wenn n. Metallsalze vorliegen, dagegen entstehen keine Fällungen, wenn das Metall in der Verb. in komplexer Form enthalten ist. Diese S. ist demnach ein wertvolles Reagens auf komplexe Metallsalze. Das Chromsalz der Sulfochromsäure enthält Cr_2O_3 und SO_3 in demselben Verhältnis (1 : 3), wie das grüne und violette Chromsulfat, doch liegt bei diesen 3 Verbb. wegen des verschiedenen Gehaltes an Konstitutionsw. keine Isomerie vor. Die Sulfochromsäure, die mit H_2SO_4 vergleichbar, aber bedeutend stärker wie diese ist, da sie die letztere unter Wärmeentw. ersetzt, kann sich unter gewissen Bedingungen mit dem grünen Chromsulfat verbinden. Es entstehen hierbei den Recoura'schen Chromsulfosäuren analoge Chromsulfochromsäuren, die in W. langsam, aber vollständig l. sind und

wie die Sulfochromsäure unl. Metallsalze bilden. Ihre Chromsalze sind unter sich und mit dem Chromsulfochromat isomer, denn allen ist das Verhältnis $Cr_2O_3 : SO_3 : H_2O$ = 1 : 3 : 3 gemeinsam.

Wird die Sulfochromsäure allein oder mit einem grofsen Überschufs von H_2SO_4 auf 250° erhitzt, so verwandelt sie sich in das erste Anhydrid einer kondensierten Chromsulfochromsäure. Dieses nicht mehr grüne, sondern gelbe Anhydrid geht bei Berührung mit W. in die entsprechende kondensierte S. über, die ihrerseits mit schmutzig milchweifser Farbe in Lsg. geht und als vierwertige S. mit Metallen unl. Verbb. bildet. Diese S. ist sehr komplexer Natur u. entspricht der ihr von Etard zugeschriebenen einfachen Formel $(Cr_2O_3 \cdot 3SO_3)_2H_2SO_4$ nur hinsichtlich der prozentualen Zus. Wird das Erhitzen auf 300—350° gesteigert, so bildet sich ein zweites, in W. aber völlig unl. Anhydrid.

Aus dem Gesamtbild der Rkk. ergeben sich zwei Schlufsfolgerungen: 1. Die scheinbar sehr einfach zusammengesetzten anorganischen Verbb. können eine den organischen Verbb. ähnliche, sehr komplizierte Konstitution besitzen. — 2. Die in der anorganischen Chemie noch herrschende einfache Anschauungsweise mufs von Grund auf geändert und der Begriff der multiplen Funktionen eingeführt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 719—33. 20/7.) Düsterbehn.

J. Aloy, *Über eine Farbenreaktion der Uransalze und des Wasserstoffsuperoxyds.* Bringt man eine Uranverb. mit H_2O_2 und festem K_2CO_3 oder einer sehr konz. Lsg. des letzteren zusammen, so erhält man eine schön rotgefärbte Lsg., die auf Zusatz des doppelten bis dreifachen Vol. starken A. die gefärbte Verb. als roten Nd. abscheidet. Die Rk. tritt mit Oxyd- und Oxydulverbb. ein (wasserfreie Oxyde sind besser durch HNO_3 zuvor in das Nitrat zu verwandeln) und wird durch die Ggw. von Metallen, deren Salze mit K_2CO_3 einen im Überschufs des Fällungsmittels unl. Nd. geben, nicht gestört. $KHCO_3$ giebt eine gelbe Lsg., die indessen beim Erhitzen ebenfalls rot wird. — Die gleiche Rk. läfst sich umgekehrt zum Nachweis von H_2O_2 verwenden. Giebt man zu einer Lsg. von Urannitrat in 95%ig. A. einige Tropfen der zu untersuchenden Fl. und festes K_2CO_3, so bildet sich bei Ggw. von H_2O_2 ein roter Nd. oder eine rotgefärbte Lsg., die sich am Boden der Fl. ansammeln.

Die hier in Frage kommende Rk. verläuft in zwei Phasen. In der ersten verwandelt das H_2O_2 die Uranverb. in weifses Peruranhydrat, in der zweiten wird letzteres durch das K_2CO_3 zers. Die roten, sich in Form von schweren, an der Glaswandung fest anhaftenden Ndd. abscheidenden Verbb. sind sehr unbeständig und verlieren bei gewöhnlicher Temperatur rasch einen Teil ihres O; sie sind l. in W., unl. in A. und Ä. Durch Fällen der wss. Lsg. mit A. liefsen sich einheitliche, gut definierte Verbb. nicht gewinnen, dagegen gelang die Darst. roter, anscheinend krystallinischer Uranperoxydverbb. durch Behandlung der Ndd. mit Methylalkohol. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 734—35. 20/7.) Düsterbehn.

H. Moissan, *Untersuchung über das Ammoniumamalgam.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 714—19. 20/7. — C. **1902**. I. 13.) Düsterbehn.

Georges Viard, *Über die Ausfällung von Kupferchlorid und Kupferbromid durch Schwefelsäure.* Läfst man unter Kühlung von aufsen 2 Vol. konz. H_2SO_4 in 1 Vol. 10%ig. Kupferchloridlsg. eintropfen, so scheidet sich wasserfreies $CuCl_2$ in mkr. braungelben Krystallen aus, und die überstehende Fl. enthält pro Gramm nur noch 0,65 mg Cu. Diese Rk. ist noch bei einer 1%ig. Kupferchloridlsg. deutlich wahrnehmbar. Eine Abscheidung von wasserfreiem $CuCl_2$ erfolgt übrigens nur dann, wenn die Fl. mehr als 68,4% H_2SO_4 enthält, anderenfalls fällt wasserhaltiges, grünes $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ aus. Bleibt der H_2SO_4-Gehalt nur wenig hinter dem geforderten zurück, so fällt zuerst wasserfreies $CuCl_2$ aus, das dann innerhalb einer gewissen

Zeit in das grüne $CuCl_2\cdot 2H_2O$ übergeht und durch gelindes Erwärmen der Fl. wieder regeneriert wird. Das Kupferchlorid wird bei diesem Prozeſs von der H_2SO_4 selbst in der Hitze nur wenig angegriffen. Eine vollständige Zers. erfolgt nur dann, und auch in diesem Fall nur sehr langsam, wenn die frei werdende HCl durch einen Luftstrom oder ein Vakuum ständig entfernt wird. — Kupferbromid wird unter den gleichen Bedingungen (2 Vol. H_2SO_4 auf 1 Vol. 10%ig. Lsg.) vollständig als wasserfreies, schwarzes $CuBr_2$ niedergeschlagen. Eine B. von wasserhaltigem Salz tritt hier überhaupt nicht ein. Die Zers. des Bromids durch die H_2SO_4 ist noch eine weit geringere und langsamere, als beim Chlorid.

Dieses Verhalten der $CuCl_2$- und $CuBr_2$-Lsg. gegen konz. H_2SO_4 läſst sich sehr gut zum *qualitativen Nachweis der Chloride und Bromide* benutzen. Man versetzt eine Mischung aus 1 Vol. 10%ig. $CuSO_4$-Lsg. u. 10 Vol. konz. H_2SO_4 mit einigen Tropfen der zu untersuchenden Fl.; ein gelber Nd. zeigt Chloride, ein schwarzer Bromide an. Empfindlichkeitsgrenze: 1:100, bezw. 1:200. Die gleiche Rk. tritt auch auf Zusatz von freier HCl und HBr ein. Diese SS. verdrängen also hier die H_2SO_4 des Kupfersulfats. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 168—70. [21/7.*].)

Düsterbehn.

S. Tanatar u. **M. Levin**, *Über die Suboxyde des Kadmiums*. Als Ausgangsmaterial für die Darst. der Suboxyde dienten zwei basische Salze, welche durch Erhitzen von Kadmiumhydroxyd mit Kadmiumoxalat in Ggw. von W. erhalten wurden. In dem einen Falle nahm man auf 1 Teil Hydroxyd 1 Teil Oxalat, im zweiten Falle 2 Tle. Oxalat. Wird das erste bei 130—140° getrocknete Salz in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre erhitzt (Z. anorg. Ch. **27**. 437; C. **1901**. II. 332), so erhält man als Rückstand ein grünes Pulver, das *Suboxyd*, Cd_2O_3, während die gasförmigen Prodd. der Zers. aus CO_2 und CO bestehen im Verhältnis von 5:1. Mit verd. HCl zers. sich das Oxyd und B. von $CdCl_2$ und Hinterlassung von Cd nach der Gleichung:

$$Cd_2O_3 + 4HCl = 2CdCl_2 + 2H_2O + Cd.$$

Die Zersetzungsgleichung für das erste basische Salz ist also zu schreiben:

$$3(CdC_2O_4 + CdO) = 2Cd_2O_3 + 5CO_2 + CO.$$

Dafür, daſs das Suboxyd, Cd_2O_3, ein chemisches Individuum und kein Gemisch von Kadmiumoxyd mit metallischem Kadmium oder Kadmiumoxydul ist, sprechen auſser der Farbe und den thermochemischen Daten noch einige Umstände. Mit Quecksilber kann der Verb. kein Cd entzogen werden. Während verd. HCl die Verb. momentan in Cd und sich leicht lösendes CdO zerlegt, wirkt dieselbe auf ein künstlich hergestelltes Gemisch von Cd und CdO, das eine gelbe Farbe besitzt, nur langsam ein.

Beim Erhitzen des Cd_2O_3 unter Luftabschluſs über seine Bildungstemperatur hinaus erhält man als gelblichgraues Pulver ein Gemisch von CdO und Cd. Unter W. zersetzt sich die Verb. Cd_2O_3 ziemlich schnell in Metall und Kadmiumhydroxyd. — Das Resultat der Zers. des ersten basischen Kadmiumoxalats wird auch kein anderes, wenn man im luftverdünnten Raum oder im Kohlensäurestrom arbeitet. Durch Zers. des Salzes $2C_2CdO_4$ + CdO erhält man das Kadmiumoxydul Cd_2O:

$$4C_2CdO_4 + 2CdO = 3Cd_2O + 7CO_2 + CO.$$

Es resultiert ein grünes Pulver, das in der Farbe dem Cd_2O_3 sehr ähnlich ist. Seine Zus. wird nicht nur durch die Analyse der sich bei der Rk. bildenden Gase erhärtet, sondern auch dadurch, daſs man bei der Einw. von verd. HCl auf dasselbe mehr metallisches Kadmium erhält, als im ersten Falle, gemäſs der Gleichung:

$$Cd_2O + 2HCl = CdCl_2 + H_2O + Cd.$$

Das Oxydul zerfällt unter W. oder beim Erhitzen unter Luftabschluſs in Cd u.

CdO. Mit Hg läfst sich dem Oxydul kein metallisches Kadmium entziehen. Die thermochemischen Unterss. bestätigen das über die Zus. des zweiten Prod. Gesagte. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 495—501. 23/7. [22/4.] Odessa. Univ.-Lab.) Lutz.

L. Pissarshewski, *Einige Worte über die Überwolframsäure, Überuransäure und Übervanadinsäure.* Die Überwolframsäure zerfällt in wss. Lsg. in bedeutendem Mafse in H_2O_2 und Wolframsäure. Während nun diese und die Überwolframsäure in Ä. unl. sind, löst sich das H_2O_2 in demselben. Vf. bestimmte mit Hilfe der Verteilung des H_2O_2 zwischen Ä. und W., das an Wolframsäure gebundene H_2O_2 und kommt zum Schlufs, dafs die Überwolframsäure in Ggw. von viel freiem H_2O_2 in wss. Lsg. nach der Gleichung zerfällt:

$$WO_2(O_2H)_2 + H_2O \rightleftarrows WO_2(OH)(O_2H) + H_2O_2,$$

während bei Ggw. geringerer Mengen von H_2O_2 auch das gebildete $WO_2(OH)(O_2H)$ zu zerfallen beginnt:

$$WO_2(OH)(O_2H) + H_2O \rightleftarrows WO_2(OH)_2 + H_2O_2.$$

Hinsichtlich der Überuransäure kommt der Vf. mit Hilfe derselben Arbeitsweise zum Schlufs, dafs das Salz der Überuransäure, $(Na_2O_2)UO_4$, in wss. Lsg. unter B. von freiem Wasserstoffsuperoxyd zerfällt. — Beim Lösen von V_2O_5 in einer Lsg. von H_2O_2 bildet sich die ziemlich starke Übervanadinsäure, HVO_4. — Diejenigen Übersäuren, welche bei der Einw. von H_2SO_4 Wasserstoffsuperoxyd abscheiden, können als Salze desselben angesehen werden, z. B. Übervanadinsäure, $VO_2(O_2H)$, — Überwolframsäuren, $WO_2(OH)(O_2H)$ u. $WO_2(O_2H)_2$, — Übermolybdänsäuren, $MoO_2(OH)(O_2H)$ und $MoO_2(O_2H)_2$, — Überuransäure, $UO_2(OH)(O_2H)$, — in welchen ein Wasserstoffatom des Wasserstoffsuperoxyds durch die Radikale VO_2, WO_2, WO_2OH etc. ersetzt ist. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 472—83. 23/7. [30/3.] Leipzig. Phys.-chem. Institut.) Lutz.

Thomas M. Taylor, *Die Ammoniumwolframate.* Unter den Namen Para- und Metawolframate sind zwei Klassen von Ammoniumwolframaten bekannt. Für erstere ist die Formel $5M_2O \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$, für letztere die Formel $M_2O \cdot 4WO_3 \cdot nH_2O$ am besten begründet.

Wird eine Lsg. von *Ammoniumparawolframat* bei wenig erhöhter Temperatur eingedampft, so krystallisieren Nadeln aus, während bei Siedehitze flache Plättchen entstehen. Die Nadeln sind von verschiedenen Autoren als orthorhombische Prismen beschrieben. Vf. fand bei mkr. Untersuchung im polarisierten Lichte, dafs dieselben in gleicher Weise wie die wasserhaltigen Zeolithe, monokline Zwillinge von scheinbar orthorhombischem Habitus sind. Gewöhnlich entstehen Gemische von Nadeln und Platten, aus denen die Platten durch längeres Digerieren mit W. entfernt werden können. Die Zus. der Paranadeln entspricht der Formel $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$. Beim Umkrystallisieren aus kochendem W. gehen die Nadeln in Platten über, die frei von Nadeln erhalten werden, wenn sie aus der noch h. Lsg. entfernt werden. Die Paraplatten sind entsprechend der Formel $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ zus.

Für *Ammoniummetawolframat* sind verschiedene Darstellungsmethoden angegeben worden. Durch zwei- bis dreitägiges Kochen der wss. Lsg. des Parasalzes, sowie durch vierstündiges Erhitzen desselben auf 150° wurde vom Vf. ein Salz $(NH_4)_2W_4O_{13} \cdot 8H_2O$ erhalten, dessen Zus. u. physikalischen Eigenschaften vollkommen mit denen des von Scheibler (J. pr. Chem. **83**. 304) beschriebenen Salzes übereinstimmen. Nach Scheibler entsteht dasselbe durch Erhitzen des Parasalzes auf 250°. Bei Einhaltung der Scheibler'schen Methode erhielt Vf. immer eine gummiartige M., aus der durch Dialysieren *kolloidales Ammoniumwolframat* isoliert wurde, dessen Zus. je

nach der Dauer des Dialysierens (6—14 Tage) zwischen den Formeln $(NH_4)_2W_6O_{19}\cdot$ 4—6H_2O schwankt. Das dialysierte Salz stellt ein gelblich gefärbtes Glas dar, das keine Krystalle eingebettet enthält und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Es hat einen hohen Refraktionsindex und ist in jedem Verhältnis mit W. mischbar. Die Lsg. reagiert sauer und nimmt begierig NH_3 auf. Durch Neutralisation der Lsg. mit $^1/_{10}$-n. NH_3 entsteht das Metasalz. Unter gewissen Bedingungen geht das kolloidale Salz in eine weiße Modifikation, die u. Mkr. sich als eine Emulsion erweist, über. Emulsionen werden häufig bei organischen Substanzen beobachtet, aber selten bei anorganischen Salzen.

Bei 60° beginnen beide Modifikationen des Parasalzes NH_3 abzugeben, das Metasalz bei 120°. Unterhalb 100° ist der NH_3-Verlust des Parasalzes nur gering. — Wird trockenes NH_3-Gas unter geringem Drucke (ca. 14 mm Hg) über Paranadeln geleitet und auf 100—250° erhitzt, so wird W. abgegeben und zwischen 100—160° NH_3 aufgenommen. Der Wasserverlust bleibt nahezu konstant (ca. 9 Mol.). Die Ammoniakaufnahme schwankt mit der Temperatur. Das Maximum (+3,2 Mol.) liegt bei 130°. Bei 250° wird WO_3 abgeschieden. Die Ammoniakadditionsprodd. sind sehr unbeständig und gehen beim Auflösen in W. und beim Stehen an der Luft wieder in das Parasalz über. — Bei Einw. von feuchtem Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur geht das Metasalz quantitativ in die Paranadeln über, während bei 100° Paraplatten entstehen.

Theoretisches. Da das normale Sulfosalz $(NH_4)_2WS_4$ bekannt ist, muſs angenommen werden, daſs auch normales Ammoniumwolframat, das entsprechende Sauerstoffsalz, existenzfähig ist. Im theoretischen normalen Salze ist das Verhältnis $NH_3 : WO_3 = 1:0,5$. In allen bekannten Salzen ist der WO_3-Gehalt gröſser, und die Beständigkeit der Salze wächst mit demselben. Wahrscheinlich ist die B. und Beständigkeit des normalen Salzes nur eine Frage der Temperatur. — Die Paranadeln verlieren, bei 100° 6 Mol. H_2O. Es verbleiben 5 Mol. H_2O, die wahrscheinlich deshalb fester gebunden sind, weil sie durch 5 Mol. $(NH_4)_2O$ beeinfluſst werden. Metasalz $(NH_4)_2W_4O_{13}\cdot 8H_2O$ [bezw. $(NH_4)_2W_4O_{13}\cdot 6H_2O$ aus A.] giebt bei 100° 7 (bezw. 5) Mol. W. ab. 1 Mol. W. kann unterhalb 200° nicht entfernt werden, was, wie bei dem Parasalze, dem Gehalte an $(NH_4)_2O$ entspricht. — Aus dem leichten Übergang des Parasalzes in das Metasalz geht hervor, daſs im ersteren 4 Mol. NH_3 in verschiedenartiger Weise gebunden sind, für welche Annahme auch die Formel des gewöhnlichsten Natriumammoniumdoppelsalzes [$Na_4(NH_4)_6W_{12}O_{41}\cdot 15H_2O$] spricht. — Alle Salze der Serie können ineinander übergeführt werden, und zwar sowohl durch physikalische als durch chemische Mittel. Der aus den Metasalzen durch Abspaltung von W. bei 100° entstehende Rückstand [$2NH_4OH\cdot 4WO_3$] ist die beständigste Form der Ammoniumwolframate. Diese Gruppe ist in allen Ammoniumwolframaten enthalten. Unter Zugrundelegung dieses „Kernes" sind die Ammoniumwolframate folgendermaſsen zu formulieren: Para- und Metawolframate. Paranadeln 6[$NH_4OH\cdot 2WO_3$]·4[NH_4OH]·6[H_2O] (unterhalb 100°). — Paraplatten 6[$NH_4OH\cdot 2WO_3$]·4[NH_4OH] (100°). — Metasalz 2[$NH_4OH\cdot 2WO_3$]·7[H_2O] (150°). — Kolloidales Salz 2[$NH_4OH\cdot 2WO_3$]·2[WO_3]·3 oder 5[H_2O]. — Ammoniakadditionsprodukte 6[$NH_4OH\cdot 2WO_3$]·[NH_4OH]·4[NH_3] (100°). — 6[$NH_4OH\cdot 2WO_3$]·[NH_4OH]·5[NH_3] (110—120°). — 6[$NH_4OH\cdot 2WO_3$]·[NH_4OH]·6[NH_3] (130°). — 6[$NH_4OH\cdot 2WO_3$]·[NH_4OH]·5[NH_3](150°). — 6[$NH_4OH\cdot 2WO_3$]·2[NH_4OH]·2[NH_3] (160°). — 6[$NH_4OH\cdot 2WO_3$]·2[NH_4OH]·[NH_3] (200°). — 4[$NH_4OH\cdot 2WO_3$]·4[WO_3]·4[NH_3] (250°). — Natriumammoniumdoppelsalz 6[$NH_4OH\cdot 2WO_3$]·4[$NaOH$]·10[H_2O]. (Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Bildungstemperaturen.) Diese Formulierung setzt die Annahme von „Kernen" und „Seitenketten" voraus. Das Molekulargewicht des Kernes [$NH_4OH\cdot 2WO_3$] ist unbekannt. Vf. beabsichtigt, eine analoge Serie von Benzylaminwolframaten darzustellen, und glaubt, daſs es bei diesen

gelingen könnte, mittels organischer Methoden Molekulargröße und Konstitution zu ermitteln. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 629—43. Juli. [12/3.] JOHN HARRISON. Lab. of Chem. Univ. of Pennsylvania.) ALEXANDER.

Organische Chemie.

O. Lutz, *Über einige Fälle der Sauerstoffwanderung in dem Molekül*. I. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2460—66. — C. **1900**. II. 1009.) LUTZ.

Marcel Guerbet, *Einwirkung der Alkohole auf die Natriumderivate anderer Alkohole*. Eine der sich oberhalb 220° zwischen den primären AA. und ihren Na-Derivaten abspielenden Rk. (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1220; C. **1902**. I. 298) analoge Kondensation tritt auch zwischen den AA. und den Na-Derivaten anderer AA. ein:

$$C_mH_{2m+1}OH + C_nH_{2n+1}ONa = C_{m+n}H_{2(m+n)+1}OH + NaOH.$$

Durch Erhitzen von 200 g Önanthylalkohol mit 250 g Äthylalkohol und 30 g Na im Rohr (je 8 g des ersteren, 10 g des letzteren A. und 1,2 g Na) auf 230° erhielt Vf. neben H, Äthylen, Essigsäure, Önanthsäure, β-Diönanthylalkohol und großen Mengen von unverändertem Önanthyl- und Äthylalkohol nach wiederholter Rektifikation 8 g *n. Nonylalkohol*, $C_9H_{20}O$, vom Kp. 211—214° (korr.). Auf diese Weise gelangt man von einem primären A. zu dem um 2 C-Atome höheren Homologen. — In analoger Weise entstanden aus 100 g Önanthylalkohol und 250 g Propylalkohol 18 g *Methyl-8-nonylol-9*, $C_{10}H_{22}O = CH_3\cdot(CH_2)_6\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2OH$, Kp. 221—223° (korr.), D°. 0,8457, D[15]. 0,8333, neben ebensoviel Dipropylalkohol. Der zugehörige, schwach nach Citronen riechende Essigester besitzt den Kp. 238—240° und die D°. 0,8812, bezw. D[15]. 0,8705. Beim Schmelzen mit KOH auf 250° geht der Decylalkohol in die korrespondierende *Säure*, $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot(CH_2)_6\cdot CH(CH_3)\cdot COOH$, farblose Fl. von schwachem Talggeruch, Kp. 261—265° (korr.), D°. 0,9127, über. Das zugehörige Amid, prismatische Nadeln aus A., schm. bei 76°. — Die Abspaltung des H_2O-Mol. bei diesen Kondensationen erfolgt auf Kosten der Alkoholgruppe des höchstmolekularen A. (C. r. d. l'Acad. d. sciences **135**. 172—75. [21/7.*].) DÜSTERBEHN.

C. V. Jörgensen, *Einige Versuche zur Darstellung von Thionsäuren und Dithionsäuren der Fettsäurereihe*. A. DUPRÉ hat angegeben, daß er das Natriumsalz einer *Sulfopropionsäure*, $CH_3\cdot CH_2\cdot CS\cdot OH$, aus Propionitril bei 5—6tägigem Kochen mit alkoh. Natriumsulfhydrat unter fortwährendem Einleiten von H_2S gewonnen habe. (Bull. Soc. Chim. Paris **29**. 304.) Aus dem Natriumsalz, $C_2H_5CSONa + H_2O$, hat DUPRÉ das Barium-, Blei- und das zersetzliche Silbersalz gewonnen. Vf. hat bei der Wiederholung der Verss. mit *Aceto-* und *Propionitril* folgendes gefunden: 1. Durch sd. wss. oder schwach alkoh. Natriumsulfhydrat gehen beide in Salze der *Fettsäuren* über; A. verlangsamt nur die Rk. — 2. Natriumsulfhydrat in sd. starkem A. führt die Nitrile in *Thiamide* über (nebenher entstehen geringe Mengen der fettsauren Salze), die bei andauerndem Kochen weder H_2S, noch H_2O aufnehmen, sondern auf Zusatz von W. zur sd. alkoh. Lsg. rückwärts H_2S abspalten und in *Nitrile* übergehen; diese werden langsam zu SS. verseift. — 3. Das von DUPRÉ beschriebene Salz, $C_2H_5\cdot CSONa + H_2O$, ist *Natriumthiosulfat*, welches neben Natriumpolysulfiden durch Einw. von Luftsauerstoff gebildet wird; es entsteht gleichmäßig, wenn mit Aceto- oder Propionitril gearbeitet wird. — 4. Beim Abdestillieren des wss. A. verflüchtigen sich Nitril, Ammoniumsulfid, Merkaptan und, wenn mit starkem A. gearbeitet wurde, Thiamid. Vf. bringt sodann die experimentellen und analytischen Beweise für diese Behauptungen.

Verh. des Thiacetanilids gegen Natriumalkoholate. Von SEIFERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 355) wurde beobachtet, daſs Acetamid und Acetanilid mit Natriumalkoholat bei höherer Temperatur essigsaures Natrium und Äthylamin oder Äthylanilin bilden, während bei gewöhnlicher Temperatur aus Acetanilid Natriumäthylacetanilid entsteht nach den Gleichungen:

$$CH_3\cdot CO\cdot NH_2 + C_2H_5ONa = CH_3\cdot CO_2Na + C_2H_5NH_2$$
$$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 + C_2H_5ONa = CH_3\cdot CO_2Na + C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_5$$
$$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 + C_2H_5ONa = CH_3CO\cdot NNa\cdot C_6H_5 + C_2H_5\cdot OH.$$

Vf. fand, daſs *Thiacetamid* bei analoger Behandlung ganz anders reagiert; es entstehen Schwefelnatrium, A. und Acetonitril, ferner Merkaptan, etwas Natriumthiosulfat, Natriumacetat und Ammoniak. Da möglicherweise die negativen Resultate beim Thiacetamid auf dessen leichter Umwandlung in die Isoform, $CH_3\cdot C(:NH)\cdot SH$, beruhte, ging Vf. bei weiteren Verss. von einem disubstituierten Derivat aus, bei dem diese Umlagerung nicht möglich ist. *Methylthiacetanilid*, $CH_3\cdot C:S\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$, (vergl. WALLACH u. BLEIBTREU, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 1590; 12. 1062), Darst. 25 g Methylacetanilid wird mit 15 g Phosphorpentasulfid bis zur Dünnflüssigkeit des Gemisches auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit Ä. übergossen. Groſse farblose Krystalle aus Ä., F. 56°; durch Kochen mit W. gereinigt, F. 58—59°. Kp. 290°. Liefert bei der Hydrolyse mit wss.-alkoh. Natron Methylanilin, Natriumthiosulfat und Schwefelnatrium. Durch alkoh. Natriumsulfhydrat unter Zufuhr von H_2S wird es nicht angegriffen.

Vf. versuchte sodann, *Äthylisothiacetanilid* in einen Ester der Perthiacetsäure überzuführen nach folgendem Schema:

$$CH_3\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot S\cdot C_2H_5 + CS_2 = CH_3\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5 + C_6H_5\cdot NCS,$$

aber auch nur mit negativem Erfolg. *Äthylisothiacetanilid*, $CH_3\cdot C(NC_6H_5)\cdot S\cdot C_2H_5$, giebt mit CS_2 bei 135—145° keine Rk., bei 180—200° erhält man Äthylmerkaptan, Anilin und geringe Mengen eines krystallinischen Prodd. (Schuppen) aus Weingeist, F. 148°.

Einw. von CS_2 auf Natriumzinkmethyl (vergl. die B. der Essigsäure aus Natriummethyl und Kohlensäure von WANKLYN, Amer. Chem. J. 11. 234), *Natriumzinkmethyl* und CS_2 reagieren in äth. Lsg. nicht miteinander. Versetzt man Zinkmethyl mit Natrium, bis kein Zn mehr abgeschieden wird, giebt dann CS_2 hinzu und erhitzt im geschlossenen Rohr im Wasserbad 24 Stunden lang und dann 20 Stunden auf 110°, so erhält man eine dunkelbraune, breiartige M. Durch Dest. wurde CS_2 und etwas Zinkmethyl entfernt, der Rückstand gab mit W. behandelt neben Natriumcarbonat etwas Natriumthiosulfat, -sulfid und -sulfat und ein Öl, das sich als *Isopropylmerkaptan*, $(CH_3)_2:CH\cdot SH$, erwies. Vf. nimmt an, daſs bei der Rk. zuerst gebildetes *Dithioaceton:*

$$2(CH_3)_2Zn + 2CS_2 = [(CH_3)_2CS]_2 + 2ZnS,$$

durch den bei der Einw. von W. auf Natrium nascierenden Wasserstoff zum Merkaptan reduziert wurde. Ein bei der Behandlung mit W. ungelöst bleibendes gelbes Pulver bestand aus ZnS, Zn und Kohlenstoff gemischt mit etwas Dithioaceton.

Die Methode, welche zur Darst. von Thiobenzoësäure führt (FLEISCHER, LIEBIG's Ann. 140. 236) (Oxydation des Thioaldehyds mit Salpetersäure), ist beim *Thiacetaldehyd* aussichtslos, da von anderen Seiten bereits festgestellt ist, daſs dieser Aldehyd bei der Oxydation keine Thiacetsäure liefert. Analog der B. der *Dithiobenzoësäure* aus Benzalchlorid und alkoh. Kaliumsulfhydrat (KLINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 862) lieſs Vf. zur Darst. von *Dithiacetsäure*, $CH_3\cdot CS\cdot SH$, *Äthylidenchlorid* mit KSH reagieren, erhielt aber neben Äthylmerkaptan und Vinylchlorid nur braune, harzige MM. Auch die Methode von ENGELHART und LATSCHINOFF (Rk. zwischen

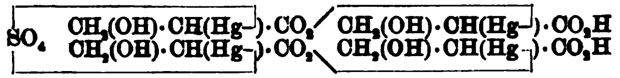
Benzotrichlorid u. verd. alkoh. Kaliumsulfhydrat; Z. f. Chemie **1868**. 455) liefert bei der Verwendung von *Methylchloroform*, $CH_3 \cdot CCl_3$, neben Kaliumthiosulfat, Kaliumchlorid und Kaliumcarbonat und teerige MM. und geringe Mengen eines schnell verharzenden violetten Öles.

Verss. zur Darst. von Thiacetylchlorid. Phosphorpentasulfid reagiert mit Acetylchlorid beim Kochen noch gar nicht, bei 90—100° im Rohr entsteht eine braune, zähe M. Da Strecker (Liebig's Ann. **103**. 321) durch trockne Darst. von Acetamidchlorhydrat Acetylchlorid neben anderen Prodd. bekommen hatte, versuchte Vf. eine ähnliche Rk. mit Thiacetamidchlorhydrat; der Erfolg war aber gleichfalls negativ. *Thiacetamidchlorhydrat*, $CH_3 \cdot CSNH_2 \cdot HCl$. B. Thiacetamid wird in w. A. gelöst, mit HCl behandelt. Helle, gelbe Prismen aus A. durch chlorwasserstoffhaltigen A. Sehr hygroskopisch. Spaltet beim Stehen über Kali HCl, dann auch H_2S ab. Die Dest. von *Thiacetamid* im Chlorwasserstoffstrom liefert Acetylchlorid und Acetonitril, im Kolben hinterbleiben Kohle und Salmiak. Thiacetamid in äth. Lsg. mit Acetylchlorid behandelt, giebt einen in gelben, zusammenklebenden Krystallnadeln sich abscheidenden Nd., der wahrscheinlich aus gleichen Molekülen beider Verbb. zusammengesetzt ist, $[CH_3 \cdot CO \cdot NH_2(CS \cdot CH_3)Cl]$, aber sehr leicht Chlorwasserstoff und H_2S abspaltet. Ohne Verdünnung mit A. bilden die beiden Verbb. ein dickes, braunes Öl. (J. pr. Chem. [2] **66**. 28—46. 28/6.) Bassow.

Einar Biilmann, *Beiträge zur Chemie der organischen Quecksilberverbindungen.* Im Anschlufs an seine Arbeit über die Einw. von Hg-Salzen auf Olefine und Allylalkohol (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1641; C. **1900**. II. 170) hat der Vf. das Verhalten von Akrylsäure, Crotonsäure, Maleïnsäure, Itakonsäure, Citrakonsäure, Zimmtsäure, Fumarsäure und Mesakonsäure, ferner von Malonsäure, Malonester, Aceton, Acetessigester und Acetylaceton gegen Merkurisalze studiert. Es zeigte sich, dafs von den ungesättigten SS. nur die ersten fünf Quecksilberkohlenstoffverbb., und zwar Hydroxymerkuriadditionsprodd., lieferten; Zimmtsäure, Fumarsäure und Mesakonsäure, welche zwei elektronegative Radikale in *trans*-Stellung zu einander enthalten, wirkten entweder gar nicht (Zimmtsäure) oder lediglich salzbildend auf Hg-Salze ein. Malonsäure und ihre Ester ergaben Hg-Substitutionsprodd., in welchen das Metall jedoch weniger fest haftet als in den Derivaten der ungesättigten SS. — Das vom Vf. (J. pr. Chem. [2] **61**. 223; C. **1900**. II. 171) aus gefälltem HgO und 4%iger *Akrylsäure* gewonnene „*Merkuriakrylat*" hat sich als inneres Salz der *Hydroxymerkuriakrylsäure* (I. oder II.) erwiesen. Das Prod. ist in W. nur wl., in SS., auch

I. $HO \cdot CH_2 \cdot CH{<}^{Hg}_{CO}{>}O$ II. $CH_2{<}^{Hg—O}_{CH(OH)}{>}CO$

Essigsäure und Akrylsäure, sowie Alkalien dagegen ll.; Schwefelammonium scheidet aus der ammoniakal. Lsg. das Metall als Sulfid ab; Na- und NH_4-Chlorid geben durch Ammoniak nicht fällbare Lsgg., welche Salze des Typus $HO \cdot CH_2 \cdot CH(Hg \cdot Cl) \cdot CO_2Me$ enthalten; KJ zers. unter B. von K-Akrylat, Jodquecksilber u. 1 Mol.-Gew. KOH. — Als 5 ccm Akrylsäure zu 50 ccm Merkurisulfatlsg. (10 g HgO in 10 ccm Schwefelsäure + 40 ccm W.) gefügt wurden, fiel auf Zusatz von A. ein sehr hygroskopischer Nd. der Zus. $C_{12}H_{18}O_{12}Hg_4 \cdot SO_4$ aus, der wahrscheinlich der Formel III.

III. 

entspricht. Durch Kochen mit 8—10 Tln. W. wurde derselbe in ein l. schwefelsäurereicheres Sulfat und in das oben beschriebene innere Salz der Hydroxymerkuriakrylsäure gespalten. — Neutrales Ca-Akrylat löst ebenfalls reichlich HgO; die alkalisch reagierende Lsg. scheint das Ca-Salz der Hydroxymerkuriakrylsäure zu enthalten. —

Die gleiche S. bildet sich ferner, neben Quecksilber und Akrylsäure, beim Zerfall des vom Vf. schon beschriebenen Merkuroakrylats. — LEY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1010; C. **1900**. I. 1094) hat gezeigt, daß 1 Mol. HgO mit 2 Mol. Crotonsäure eine Lsg. bildet, welche von Natronlauge nicht gefällt wird, mit H_2S aber HgS abscheidet. Diese Lsg. enthält die *Hydroxymerkuricrotonsäure* (IV. oder V.), welche

$$\text{IV.}\quad CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH<^{Hg}_{CO}>O \qquad \text{V.}\quad CH_3\cdot CH<^{Hg-O}_{CH(OH)}>CO$$

von A. als weißer Nd. gefällt wird. — Merkuriacetat u. -sulfat lieferten keine Prodd. von einheitlicher Zus. — *Merkurocrotonat* zerfällt beim Kochen mit W. in Crotonsäure, Hydroxymerkuricrotonsäure und Hg. — Auf *Zimmtsäure* wirkten Merkurisulfat, -acetat und -oxyd nicht ein. — Aus *Maleïnsäure* und Merkuriacetat wurde in wss. Lsg. eine Verb. $C_6H_{10}O_9Hg_2$ gewonnen, welche das *Acetat des Merkurisalzes der Hydroxymerkurimaleïnsäure* (VI.) ist. Diese Substanz ist in W., A. und SS. (auch Essigsäure) ll.; von Alkalien wird sie, unter Abscheidung von einem Teil des Quecksilbers als HgO, ebenfalls aufgenommen; aus dem Filtrat fällt Schwefelammonium den Rest des Metalls als HgS. NaCl löst mit schwach saurer Rk. unter B. von $HgCl_2$, Na-Acetat und des Salzes NaOOC·CH(HgCl)·CH(OH)·COONa; KJ spaltet in Jodquecksilber, (1 Mol.) KOH, K-Acetat und -Malonat. — Selbst stark saure Lsgg. der *Fumarsäure* werden von Merkurisalzen fast vollständig gefällt; das sich abscheidende mikrokrystallinische Pulver ist jedoch nichts anderes als *Merkurifumarat*, $C_4H_2O_4Hg$. — Sublimatlsgg. werden von neutralen Fumaraten, wie schon ROSE 1828 gefunden hat, nicht gefällt. — Aus Lsgg. der *Itakonsäure* scheidet Merkurisulfat ein anscheinend nicht einheitliches Sulfat ab, das beim Kochen mit W. in das *Merkurisalz der Hydroxymerkuriitakonsäure* (VII. oder VIII.) übergeht. Das schwach

$$\text{VI.}\quad \begin{matrix} HO\cdot CH\cdot CO\cdot O \\ CH_3CO\cdot O\cdot Hg\cdot CH\cdot CO\cdot O \end{matrix}>Hg + 2H_2O \qquad \text{VII.}\quad [HO\cdot CH_2\cdot C(CO_2Hg)\cdot CH_2\cdot CO_2]_2Hg$$

rötlich gefärbte Pulver enthält 3 Mol. H_2O, ist in W. unl. und spaltet mit Alkalilauge einen Teil des Hg ab; SS. lösen leicht, ebenso Alkalichloride und -jodide; die Zers. scheint hierbei jedoch keine vollständige zu sein. — Aus *Citrakonsäure* und Merkuriacetat in wss. Lsg. wurde das *Acetat des Merkurisalzes einer Hydroxymerkuricitrakonsäure* (IX. oder X.) gewonnen; mikrokrystallinischer Nd.; unl. in W., A.;

$$\text{VIII.}\quad [Hg\cdot CH_2\cdot C(CO_2)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2]_2Hg \qquad \text{IX.}\quad \begin{matrix} CH_3\cdot (HO)C-CO\cdot O \\ CH_3CO\cdot O\cdot Hg\cdot CH\cdot CO\cdot O \end{matrix}>Hg$$

l. in SS.; Alkalien scheiden einen Teil des Hg als Oxyd ab; Schwefelammonium fällt HgS; Alkalihalogenide wirken analog, doch weniger vollständig als auf Hydroxymerkurimaleïnsäure ein. — Aus *Mesakonsäure* und Merkurisulfat in w. W. bildete sich lediglich *Merkurimesakonat*, $C_5H_4O_4Hg + H_2O$; mikrokrystallinisches Pulver; wl., auch in SS.

Schüttelt man eine Lsg. von 20 g Merkuriacetat in 120 g W. mit $7^1/_2$ ccm *Malonsäurediäthylester*, filtriert, erwärmt einen Augenblick auf 80° und kühlt sofort wieder ab, so fällt das *Acetat eines Dimerkurimalonsäurediäthylesters*, $(CH_3CO\cdot O\cdot Hg)_2C(COOC_2H_5)_2 + 2H_2O$, in schräg abgeschnittenen Nadeln aus; swl. in W.; ll. in Mineralsäuren. — Giebt mit 10%iger Schwefelsäure das analoge *Sulfat*, $SO_4Hg_2C(CO_2C_2H_5)_2$, als krystallinische, in W. ll. M. — Das zugehörige *Chlorid*, $(ClHg)_2C(CO_2C_2H_5)_2$, ist ein weißer, wl. Nd., aus welchem überschüssiger Salmiak das Hg abspaltet. — KJ zers. das Acetat nach der Gleichung:

$$(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg)_2C(CO_2C_2H_5)_2 + 4KJ + 2H_2O =$$
$$2CH_3\cdot COOK + H_2C(CO_2C_2H_5)_2 + 2HgJ_2 + 2KOH;$$

Natronlauge löst in der Kälte nur langsam und scheint in der Wärme — ohne dabei HgO zu fällen — den Ester zu verseifen. — 40 ccm Merkurisulfatlsg., mit einer Lsg. von 1,5 g Malonsäure in 8 ccm W. versetzt, scheiden beim Erwärmen einen mikrokrystallinischen Nd. ab, welcher das innere Salz (XI.) einer *Dimerkurimalonsäure*

$$\text{X.}\quad \begin{matrix}(CH_3CO\cdot O\cdot Hg)(CH_3)C\cdot CO\cdot O \\ HO\cdot HC\cdot CO\cdot O\end{matrix}\!\!>\!Hg \qquad \text{XI.}\quad \begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CO_2\\CO_2\end{matrix}$$

ist; ll. in Alkalien; wird, im Gegensatz zur Malonsäure, von $KMnO_4$ in Sodalsg. schon in der Kälte oxydiert; Ammoniumsulfid fällt aus den alkal. Lsgg. HgS; durch Ammoniak wird aus den Lsgg. der Verb. in Salmiak Quecksilberamidchlorid niedergeschlagen; KJ zers. unter B. von K-Malonat, Jodquecksilber und 2 Mol. KOH. — Durch Einw. von 50 ccm Merkurisulfatlsg. auf 6 g Malonsäure in 30 ccm W. gewinnt man ein Salz (XII. oder XIII.) der *Monomerkurimalonsäure* mit der Dimerkuri-

$$\text{XII.}\quad Hg:C\!<\!\!\begin{matrix}CO_2\cdot Hg\cdot C(Hg)(CO_2H)\cdot CO_2\\ CO_2\cdot Hg\cdot C(Hg)(CO_2H)\cdot CO_2\end{matrix} + 8\,H_2O$$

$$\text{XIII.}\quad CH_2\!<\!\!\begin{matrix}CO_2\cdot Hg\cdot C(Hg)(CO_2)\cdot CO_2\\ CO_2\cdot Hg\cdot C(Hg)(CO_2)\cdot CO_2\end{matrix}\!\!>\!Hg + 8\,H_2O$$

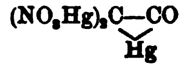
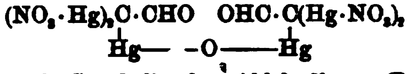
malonsäure als mikrokrystallinischen Nd.; von diesen Formeln dürfte XII. die richtige sein, weil bei der Einw. von KJ 4 Mol. KOH in Freiheit gesetzt wurden, und das Salz, ohne Abscheidung von HgO, in 2 Äquivalenten Alkali l. war. — Als der Vf., in der Hoffnung, die Monomerkurimalonsäure selbst zu erhalten, auf 6 g Malonsäure in 30 ccm W. nur 25 ccm Merkurisulfatlsg. einwirken liefs, bildete sich ein mikrokrystallinischer Nd. der Zus. $C_{15}H_{38}O_{36}Hg_9$, welcher mit KJ 6 Mol. KOH entstehen liefs und deshalb wahrscheinlich die Formel XIV. besitzt.

$$\text{XIV.}\quad \begin{matrix}CHg\!<\!\!\begin{matrix}CO_2\cdot Hg\cdot C(Hg)(CO_2H)\cdot CO_2\\ CO_2\cdot Hg\end{matrix}\\ CHg\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\cdot Hg\\ CO_2\cdot Hg\cdot C(Hg)(CO_2H)\cdot CO_2\end{matrix}\end{matrix}\!\!>\!C(CO_2H)_2 + 16\,H_2O$$

$$\text{XV.}\quad \underset{\lfloor__O__\rfloor}{CH_2{-}CH}\cdot CH_2\cdot Hg\cdot X \qquad \text{XVI.}\quad \underset{\lfloor____O____\rfloor}{CH_2{-}CH(Hg\cdot X)\cdot CH_2}$$

Die schon von Denigès (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1868; **127**. 963; C. **98**. II. 421; **99**. I. 233. 860) und Oppenheimer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 986; C. **99**. I. 1107) beschriebene *Verb. des Acetons mit Merkurisulfat*, $2\,HgSO_4, 3\,HgO, CO(CH_3)_2$, wird von Natronlauge nicht angegriffen, von KJ und NaCl dagegen zers.; konzentriertere Merkurisulfatlsgg. geben mit Aceton eine Verb. $5\,HgSO_4, 5\,HgO, 3\,CO(CH_3)_2$ als krystallinischen, in W. und A. unl. Nd. — Aus *Acetessigester* und verd. Merkurinitratlsg. bei niederer Temperatur erhielt K. A. Hofmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2215; C. **98**. II. 812) die Verb. $CH_3CO\cdot CHg\cdot CO_2C_2H_5$, während sich nach Lippmann (Ztschr. für Chemie **1869**. 29) aus $HgCl_2$ und Na-Acetessigester der Körper $[CH_3CO\cdot CH(CO_2C_2H_5)]_2Hg$ bildet. — Eine dem Acetonmerkurisulfat analoge Substanz der Zus. $C_{12}H_{38}O_2Hg_5(SO_4)_2 = 2\,CH_3CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5, 3\,HgO, 2\,HgSO_4, 4\,H_2O$ gewann der Vf. durch Versetzen von 25 ccm schwach erwärmter Merkurisulfatlsg. mit 7 ccm Acetessigester u. Fällen mit 200 ccm A.; der Nd. ist in SS. l., in Natronlauge teilweise und in W., A. oder Ä. nicht l. — Aus *Äthylacetessigester* liefs sich kein Merkuriderivat darstellen, und *Acetylaceton* gab nur ein untrennbares Gemisch. — Die zuerst von Hofmann und Sand bereiteten und $X\cdot Hg\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot OH$ formulierten *Quecksilberverbindungen des Allylalkohols* hat der Vf. als anhydridartige, gesättigte Körper von den Formeln XV. oder XVI. aufgefafst. Wie nunmehr die Bestimmung des Mol.-Gewichts vom *Allyloxydmerkuribromid* in sd. Athylenbromid erkennen liefs, sind diese Formeln jedoch zu verdoppeln. — Die vom Vf. früher als

Äthanolmerkurisulfat aufgefaßte Substanz hat sich als identisch mit der Verbindung $C_6H_{10}O_4Hg_4(S_2O_3)$ von HOFMANN und SAND erwiesen. — Bei der *Einwirkung von Merkurinitrat auf Alkohol* hat GERHARDT (LIEBIG's Ann. **80**. 111), neben Merkuronitrat, einen Nd. erhalten, welcher das Nitrat eines *Trimerkuriacetaldehyds* (XVII.

XVII.  XVIII. 

oder XVIII.) zu sein scheint, denn er giebt mit Cyankaliumlsg. Aldehydharz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2571—88. 26/7. [9/7.] Chem. Lab. d. Polytechn. Lehranstalt Kopenhagen.) STELZNER.

Martin Freund u. **Alfred Schander**, *Thiosemicarbazid als Reagens auf Aldehyde und Ketone.* Die Vff. berichten über eine Reihe von Thiosemicarbazonen, welche im Jahre 1896 von ihnen dargestellt und bisher nur in der Dissertation von SCHANDER (Berlin 1896) beschrieben worden sind.

Acetaldehydthiosemicarbazon, $CH_3 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, bildet weiße Krystalle vom F. 146°; unl. in k. W., Lg., Bzl., CS_2. — *Citralthiosemicarbazon*, $C_{11}H_{19}N_3S$. Krystalle, F. 107—108°; unl. in k. W., Lg., Bzl. — *Benzaldehydthiosemicarbazon*, $C_8H_9N_3S$. Gelblichweiße Krystallmasse, F. 160°; unl. in k. W., Bzl., Lg., CS_2. — *o-Oxybenzaldehydthiosemicarbazon*, $C_8H_9ON_3S$. Krystalle aus h. W. Sintert bei 215°, schm. bei 231°; unl. in kaltem W., Ä., Bzl. — *p-Oxybenzaldehydthiosemicarbazon*, $C_8H_9ON_3S$. Nadeln aus A., F. 224°; unl. in k. W., Ä., Bzl., CS_2. — *Zimmtaldehydthiosemicarbazon*, $C_{10}H_{11}N_3S$. Weiße Krystalle aus Ä., F. 123°; unl. in k. W., Chlf., CS_2, Xylol. — *Vanillinthiosemicarbazon*, $C_9H_{11}O_2N_3S$. Gelbe Nadeln, F. 196 bis 197°; l. in W., A., sll. in Aceton; unl. in Ä., Lg., wl. in Bzl., Toluol, Xylol, Chlf. — *Acetonthiosemicarbazon*, $C_4H_9N_3S$. Krystalle aus W. Sintert bei 174°, ist bei 179° geschmolzen. Wl. in k. W., Ä., A., Bzl., CS_2. — *Acetessigesterthiosemicarbazon*, $C_7H_{13}O_2N_3S$. F. 97°; wl. in k. W., Bzl., CS_2. — *Succinylobernsteinsäureesterbisthiosemicarbazon*, $C_{12}H_{16}O_4(:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2)_2$. Gelbe Krystallmasse. Färbt sich bei 250° braun, ohne zu schm. Swl. — *Diketohexamethylenbisthiosemicarbazon*, $C_6H_8(:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2)_2$. Krystallinische Masse. F. zwischen 210—215°. Unl. in allen Mitteln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2602—6. 26/7. [10/7.] Frankfurt a. M. Physikal. Verein.) PRAGER.

O. Lutz, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf halogensubstituierte Malonsäuren.* Der Vf. hat in einer früheren Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2460; C. **1900**. II. 1009) berichtet, daß bei der Einw. von alkoh. oder wss. Ammoniak auf Halogenbernsteinsäuren nicht Aminobernsteinsäuren, sondern Malaminsäuren entstehen. Um zu prüfen, ob die anderen halogensubstituierten SS. der Bernsteinsäurereihe ein ähnliches Verhalten zeigen, hat er zunächst die Einw. von NH_3 auf *Chlor-* und *Brommalonsäure*, auf *Bromäthylmalonsäure* und auf *Brommethylmalonsäure* untersucht. Es zeigte sich, daß aus keiner dieser SS. Tartronaminsäuren entstehen, sondern in allen Fällen Aminomalonsäuren gebildet werden.

Die Brommalonsäure reagiert mit NH_3 glatter u. bei niedrigerer Temperatur als Chlormalonsäure. Zur *Darstellung der Brommalonsäure* fügt man zu einer gesättigten Lsg. von Malonsäure in Eg. etwas mehr als die berechnete Menge Brom u. entfernt HBr und Essigsäure im Vakuumexsikkator über Natriumhydrat. Die Brommalonsäure, $C_3H_3O_4Br$, krystallisiert aus Bzl. in Tafeln vom F. 112° (Zers.). — Die *Aminomalonsäure*, $C_3H_5O_4N + H_2O$, bildet Prismen vom F. 108—109° (Zers.). Das Ammoniumsalz schmilzt bei 238° (unter Zers.). — *Aminoäthylmalonsäure*, $NH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2 + H_2O$, schmilzt bei 122°. Ll. in W., weniger in A., unl. in Ä. Beim Erhitzen auf 125° wird CO_2 abgespalten unter B. von *α*-Aminobuttersäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2549—54. 25/7. [2/7.] Riga. Polytechnik.) PRAGER.

L. Balbiano, *Über die isomeren Laktonsäuren, die sich von der Methyl-2-dimethyl-3-oxy-2,4-pentandisäure ableiten.* Die von G. Blanc (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25.** 68; C. **1901.** I. 372) erhaltene *Laktonsäure*, $C_8H_{12}O_4$, wurde von ihm als isomer mit der vom Vf. früher (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8.** 422; C. **99.** II. 114) beschriebenen *3-Dimethyl-4-methylpentan-2,5-olidsäure* erkannt. Bei der Reinigung dieser S. hatte Vf. bereits früher Fraktionen mit niedrigerem F. beobachtet, diese Erniedrigung aber der Ggw. von Spuren von α-β-β-Trimethylglutarsäure zugeschrieben. Erneute Verss. ergaben aber, dafs es sich hierbei um Gemische der beiden isomeren Laktonsäuren handelt, daraus folgt jedoch, was für die vom Vf. aufgestellte Konstitutionsformel der *Camphersäure* von Bedeutung ist, dafs die *Säure* $C_8H_{12}O_5$, das Hauptoxydationsprod. der *Camphersäure*, nicht der von Tiemann und Mahla (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** 2151; C. **95.** II. 785) angenommenen Formel (I.), sondern dem

I. $COOH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)COOH$ II. $COOH\cdot \overset{\frown O \frown}{CH\cdot C(CH_3)_2\cdot C}(CH_3)COOH$

Schema II. entspricht, denn nur eine solche, eine Oxalkylgruppe enthaltende S. vermag bei der Reduktion die beiden isomeren Laktonsäuren (III. und IV.) Dimethyl-

III. $\overset{\frown O \frown}{CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2C}(CH_3)COOH$ IV. $COOH\cdot \overset{\frown O \frown}{CH\cdot C(CH_3)_2CH(CH_3)CO}$

3-methyl-2-pentanolidsäure-2,5 und Dimethyl-3-methyl-4-pentanolidsäure-2,5 zu liefern, während aus einer Ketonsäure (I.) nur die 3-Dimethyl-4-methylpentan-2,5-olidsäure entstehen könnte.

Experimenteller Teil. 30 g der rohen Laktonsäure, $C_8H_{12}O_4$, mittels des Ca-Salzes von der α-β-β-Trimethylglutarsäure befreit, wurden in das Ba-Salz verwandelt, die erste Fraktion desselben, etwa $^2/_3$ des Gesamtgewichtes, entsprach der Zus. $(C_8H_{11}O_4)_2Ba + 4H_2O$ u. lieferte eine freie S., monokline (Zambonini) Krystalle, F. 165—166°, die in allem den früheren Angaben vom Vf. (l, c.) entsprachen. Aus den Mutterlaugen des Ba-Salzes schieden sich Krystalle, $(C_8H_{11}O_4)_2Ba + 5H_2O$ [vergl. Blanc (l. c.)] ab, die eine S. $C_8H_{12}O_4$, monokline (Zambonini) Krystalle vom Verhalten und Eigenschaften des Blanc'schen Prod., F. 163—164°, lieferten. Ihr Ca-Salz, $(C_8H_{11}O_4)_2Ca + 4H_2O$, verliert schon an der Luft $2H_2O$. Das mittels Bleicarbonat bereitete Pb-Salz, $(C_8H_{11}O_4)_2Pb + 3H_2O$, aus W. kleine Nädelchen, l. in k., ll. in w. W., schm. bei 110—112°, bezw. getrocknet bei 184—185°, bei 176° erweichend. Bei der Einw. von Brom verharrt die Dimethylmethyl-2-pentanolidsäure, u. nur die ihr noch beigemengte Dimethylmethyl-4-pentanolidsäure wird in das vom Vf. bereits beschriebene *Bromprod.*, F. 142—145°, übergeführt. Das Gemisch der beiden isomeren Laktonsäuren schm. entgegen Blanc, der 110—120° angegeben hatte, erst etwa bei 158—160°. (Gaz. chim. ital. **32.** I. 485—94. 18/7. [12/4.] Rom. Chem. pharm. Univ.-Inst.) Roth.

B. H. J. ter Braake, *Die Anaëropolarimetrie.* Der Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, das spezifische Drehungsvermögen der durch Substitution eines oder beider Hydroxylwasserstoffatome des Weinsäurediäthylesters durch K u. Na resultierenden *Kalium-* u. *Natriumäthyltartrate*, $H_5C_2O_2C\cdot CHOMe\cdot CHOH\cdot CO_2C_2H_5$ u. $(\cdot CHOMe\cdot CO_2C_2H_5)_2$, zu bestimmen. Da diese Verbb. (vergl. nachstehendes Referat) durch aufserordentliche Unbeständigkeit ausgezeichnet sind u. bereits durch die geringsten Spuren von Feuchtigkeit unter B. von Metalltartrat oder monoestersaurem Alkali zers. werden, so ergab sich die Notwendigkeit, sowohl die Darst. der genannten Körper, wie auch ihre Überführung in den Polarisationsapp. derart einzurichten, dafs sie weder mit Luft, noch mit Wasser in Berührung gebracht wurden. Der Vf. hat zu diesem Zweck einen besonderen App., ein „*Anaëropolarimeter*“ konstruiert, dasselbe besteht im wesentlichen aus einem ca. 20 cm langen, beiderseitig durch Glasplättchen

und Kautschuk verschließbaren Glasrohr, welches mit dem die zu untersuchende Lsg. enthaltenden Gefäß durch eine enge Glasröhre kommuniziert, mit einem H-Entwickler und einer Luftpumpe in Verb. steht und in einen weiten, durch Wasser auf konstanter Temperatur zu haltenden Glascylinder eingebettet ist. Die Darst. der zu den Verss. verwandten Lsgg. geschah in der Weise, daß das in einem luftdicht verschlossenen Silbercylinder abgewogene K, bezw. Na in wasserfreiem A. gel. und zu der in einer H-Atmosphäre befindlichen Lsg. die entsprechende Menge Weinsäureester aus einer Pipette zugefügt wurde. Die beobachteten Werte sind folgende:

$CHONa\cdot CO_2C_2H_5$ / $\dot{C}HOH\cdot CO_2C_2H_5$		$CHONa\cdot CO_2C_2H_5$ / $\dot{C}HONa\cdot CO_2C_2H_5$		$CHOK\cdot CO_2C_2H_5$ / $\dot{C}HOH\cdot CO_2C_2H_5$		$CHOK\cdot CO_2C_2H_5$ / $\dot{C}HOK\cdot CO_2C_2H_5$	
p	$[\alpha]_D^{18}$	*p*	$[\alpha]_D^{18}$	*p*	$[\alpha]_D^{18}$	*p*	$[\alpha]_D^{18}$
8,98	−22,1°	8,89	−43,3°	9,59	−20,7°	14,75	−25,2°
13,20	−25,5°	13,81	−42,8°	20,76	−25,4°	18,91	−26,2°
16,14	−27,4°	18,00	−44,4°	22,80	−26,4°	18,42	−26,6°
19,61	−29,4°	24,72	−43,7°	24,60	−27,8°	21,61	−26,6°
20,02	−29,3°			33,09	−33,5°		
29,67	−32,9°						
35,62	−33,9°						
37,08	−35,4°						

Wie aus den angeführten Zahlen hervorgeht, bewirkt die Substitution eines H-Atoms des Weinsäureesters durch K oder Na eine Umkehr des Drehvermögens, die resultierenden Metallderivate sind linksdrehend; das Drehvermögen der Monometallverbb. wächst mit zunehmender Konzentration. Bei steigender Temperatur zeigte sich dagegen eine Abnahme des Drehvermögens, weiter ergab sich, daß das Drehvermögen in alkoh. Lsg. mit der Zeit auch bei konstanter Temperatur stark zurückgeht, eine Erscheinung, welche auf die Entstehung von Mesotartrat und Racemat zurückgeführt werden konnte. Bei der Darstellung des Mono- und Dikalium- und Natriumtartrats tritt eine B. von Stereoisomeren nicht ein. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 155—85. 15/7. 1902. [Dezember 1901.] Utrecht. Organ.-chem. Univ.-Lab.) Henle.

B. H. J. ter Braake, *Die Einwirkung von Wasser auf den Mononatrium- und Monokaliumweinsäureäthylester.* Nach Mulder (Rec. trav. chim. Pays-Bas **8**. 361) werden Monokalium- und Mononatriumäthyltartrat, $H_5C_2O_2C\cdot CHOMe\cdot CHOH\cdot CO_2C_2H_5$ (vergl. vorstehendes Referat), durch gewöhnlichen absoluten Alkohol in das K-, bezw. Na-Salz des Weinsäuremonoäthylesters, $MeO_2C\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CO_2C_2H_5$, verwandelt, während Dikalium- und Dinatriumäthyltartrat, $(\cdot CHOMe\cdot CO_2C_2H_5)_2$, in K-, bezw. Na-Tartrat, $(\cdot CHOH\cdot CO_2Me)_2$, übergehen, all diese Umformungen sind auf den Einfluß des im gewöhnlichen Alkohol enthaltenen Wassers zurückzuführen. Bewirkt man die Zers. mit W. selbst, so verläuft die Rk., wie Vf. nachweist, nur bei dem Dikalium- und Dinatriumäthyltartrat in der von Mulder angegebenen Weise; Monokalium- u. Mononatriumäthyltartrat dagegen liefern nicht etwa reines monoestersaures Salz, sondern es entsteht ein gelatinöser Nd., der ein Gemisch von monoestersaurem K, bezw. Na mit Dikalium-, bezw. Dinatriumtartrat darstellt, und freie Weinsäure, die in Lsg. verbleibt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 186—90. 15/7. 1902. [Dezbr. 1901.] Utrecht. Organ.-chem. Univ.-Lab.) Henle.

L. Bouveault und **R. Locquin**, *Einwirkung der salpetrigen Säure in saurer Lösung auf die α-substituierten β-Ketonsäureester; Synthese der Homologen der Brenztraubensäure.* Nach V. Meyer treten bei der Einw. von HNO_2 auf die α-substituierten Acetessigester neben einander die beiden folgenden Rkk. auf:

$CH_3 \cdot CO \cdot CH(R) \cdot CO_2C_2H_5 + NOOH = CH_3 \cdot COOH + R \cdot C(:NOH) \cdot CO_2C_2H_5$
$CH_3 \cdot CO \cdot CH(R) \cdot CO_2C_2H_5 + NOOH = CH_3 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot R + CO_2 + C_2H_6O.$

Läſst man die HNO_2 nicht in alkal., wie dies bisher geschehen ist, sondern in saurer Lsg. einwirken, so verläuft, wie Vff. gefunden haben, die Rk. ausschliefslich nach der der ersten der beiden Gleichungen. Arbeitet man (bei 0°) in wss. rauchender Salzsäure, so erhält man stets ein Gemisch aus substituiertem Glyoxylsäureester und dessen Oxim; diese Zers. des Oxims läſst sich jedoch völlig vermeiden, wenn man konz. H_2SO_4 als Lösungsmittel verwendet. Das $NaNO_2$ wird in diesem Falle zweckmäſsig durch eine Lsg. von Nitrosylschwefelsäure in der doppelten Menge konz. H_2SO_4 ersetzt. Ferner ist es vorteilhafter, nur die substituierten Acetessigester und nicht die substituierten komplexeren Acidylessigester zu verwenden.

Oxim des Äthylglyoxylsäureäthylesters (*Oxim des Methylbrenztraubensäureäthylesters*), weiſse Nadeln aus PAe., F. 58°, Kp_{10}. 125—130°; liefert beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure auf 100° (Rohr) Methylbrenztraubensäureester. — *Oxim des Isoamylglyoxylsäureäthylesters* (*Oxim des Isobutylbrenztraubensäureäthylesters*), $C_5H_{11} \cdot C(:NOH) \cdot CO_2C_2H_5$, ziemlich zähflüssig, Kp_{12}. 114°, D^4_0. 0,9114. *Isoamylglyoxylsäure*, F. 160° u. Zers. *Isoamylglyoxylsäuräthylester*, Kp_{18}. 105°. — *Oxim des sek. Oktylglyoxylsäureäthylesters* (*Oxim des Methylhexylbrenztraubensäureäthylesters*), $C_8H_{17} \cdot C(:NOH) \cdot CO_2C_2H_5$, Kp_{16}. 177°, D^4_0. 0,9859. *Sek. Oktylglyoxylsäure*, stearinartige M., F. 88 bis 89°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 179—82. [21/7.*].) Düsterbehn.

Carl Neuberg, *Über die Isolierung von Ketosen* (II. Mitteil.). Das *asymm. Methylphenylhydrazin*, $NH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, ist, wie der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 959; C. **1902**. I. 860) gezeigt hat, ein zur Charakterisierung und Isolierung von Ketosen sehr geeignetes Mittel; mit seiner Hilfe lieſsen sich nunmehr auch die Ketosen aus *i*-Erythrit, Adonit, Xylit u. Dulcit abscheiden. Ferner gelang es, mittels dieses Hydrazinderivats weitere Aufklärungen über die Kondensationsprodukte des Glykolaldehyds, der Glycerose u. des Formaldehyds zu gewinnen. — Zur Darst. von Ketosen aus den entsprechenden mehrwertigen AA. sind Salpetersäure, Na-Hypobromit, H_2O_2 + Ferrosulfat, sowie PbO_2 + HCl empfohlen worden. Es ergab sich, daſs letzteres Mittel, welches von E. Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1528) zur Überführung von Dulcit in *i*-Talit benutzt wurde, allgemein bei Hexiten u. Pentiten verwendbar ist; beim Erythrit dagegen erwies sich das Arbeiten mit H_2O_2 + Ferrosulfat als vorteilhafter. — Zur Gewinnung der Racemform der von Bertrand (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **23**. 681; C. **1900**. II. 32. 762) aus Erythrit auf biochemischem Wege gewonnenen aktiven Erythrulose werden 12,2 g Erythrit in 100 ccm 3,4%iger H_2O_2-Lsg. unter Eiskühlung mit 10 g Ferrosulfat vermischt, die Fl. mit 5—6 g Ba-Carbonat versetzt, bei 40° im Vakuum verdampft, der Rückstand mit 150 ccm absol. A. digeriert und die Lsg. mit 13 g Methylphenylhydrazin + 13 ccm 50%iger Essigsäure vermischt. Das *i-Erythrulosemethylphenylosazon*, $C_{18}H_{22}O_2N_4$, schied sich aus Bzl. in rotstichig gelben Krystallen ab, deren F. 158—159° (korr.) nach 2 Tagen auf 140—143° sank. — Für die Gewinnung von *i-Xyloketosemethylphenylosazon*, $C_{19}H_{24}O_3N_4$, wurden 18,8 g sirupöser Xylit in 40 ccm W. gel., 80 g PbO_2 hinzugegeben u. unter Eiskühlung langsam 72 ccm Salzsäure (D. 1,095) eingetragen. Das Filtrat von der mit Bleicarbonat neutralisierten Fl. wurde im Vakuum zum Sirup eingedampft und der in A. l. Teil des letzteren mit Phenylmethylhydrazin vermischt. Die Ausbeute an Osazon [verfilzte, gelbe Nädelchen aus pyridinhaltigem Lg., F. 173° (korr.), ll.] betrug nur 1 g, andere Oxydationsmittel lieferten jedoch überhaupt kein faſsbares Prod. — Aus 7,6 g Adonit wurden auf gleichem Wege 0,91 g *i-Riboketosemethylphenylosazon*, $C_{19}H_{24}O_3N_4$, erzielt; verfilzte Nadeln aus Bzl., F. 175° (korr.), ll. — Aus 18,2 g Dulcit ergaben sich 1,6 g *i-Tagatosemethylphenylosazon*, $C_{20}H_{26}O_4N_4$; zll. Krystalle aus W. + sehr wenig Pyridin; F. 148—150° (korr.). — Die aus den nie-

deren Zuckern (Glykolaldehyd u. Triosen) mittels verd. Alkalien erhältlichen Kohlehydrate mit 4 und 6 C-Atomen sind von E. FISCHER u. TAFEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2566. 3384), bezw. E. FISCHER u. LANDSTEINER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2549) nur als Phenylosazone isoliert worden, sodaſs deren Natur noch nicht mit Sicherheit bekannt war. In dem Prod. aus Glykolaldehyd lieſsen sich mit Methylphenylhydrazin keine Ketosen nachweisen; es scheint deshalb, wie auch schon E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3200) vermutet hat, in ihm eine *Aldotetrose*, $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$, vorzuliegen. — Als Glycerin nach FISCHER und TAFEL in Glycerose (vergl. WOHL, NEUBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3108; C. **1900**. II. 1197) verwandelt und dann zu „*Akrose*" kondensiert wurde, entstand auf Zusatz von Methylphenylhydrazin eine halb ölige, halb harzige Fällung, aus welcher sich durch h. W. + Pyridin *r-Fruktosemethylphenylosazon*, $C_{20}H_{26}O_4N_4$, isolieren lieſs; rotstichig gelbe, verfilzte Nädelchen aus 10%ig. A.; F. 158° (korr.); wurde auch, allerdings in geringer Menge (1,3 g), aus *r*-Glucosazon (10 g) über das Oson nach dem Verf. von FISCHER u. TAFEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 97) erhalten. — Die „*Akrose*" besteht demnach wenigstens zum Teil aus *r-Fruktose*, entsprechend der schon von FISCHER gemachten Annahme. — Die durch Kondensation von Formaldehyd mit Kalk nach O. LOEW (J. pr. Chem. [2] **33**. 321) synthetisierte „*Formose*" besitzt eine komplizierte Zus.; das durch Methylphenylhydrazin fällbare Osazongemisch gab an hochsd. Lg. + etwas Pyridin ein *Methylphenylpentosazon*, $C_{19}H_{24}O_3N_4$ [gelbe, sternförmig gruppierte Nädelchen aus Essigester, F. 137° (korr.)], ab, welches von den zuvor beschriebenen Osazonen der C_6-Reihe bekannter Konstitution verschieden ist. Die zu Grunde liegende Ketose dürfte deshalb entweder eine verzweigte Kohlenstoffkette oder aber die CO-Gruppe nicht in α-Stellung zu einer endständigen $CH_2\cdot OH$-Gruppe enthalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2626—33. 26/7. [15/7.] Chem. Lab. d. Patholog. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

A. M. Nastjukow, *Über die Reaktion zwischen Benzol und Cellulose.* Zweite Mitteilung. (S. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 231; C. **1902**. I. 1277.) Das Einwirkungsprod. von Bzl. und Schwefelsäure auf Cellulose ist nicht Tetraphenylcellulose. Die Zus. des im Exsikkator getrockneten Prod. entspricht der Verb. $C_{186}H_{184}O_{32}S_2$, diejenige des bei 105—110° getrockneten Prod. der Verb. $C_{180}H_{188}O_{32}S_2$, das heiſst 6 Tetraphenylcellulosen + $2SO_2$ — 9, resp. $12H_2O$. Dieses *Tetraphenylcellulosederivat* giebt bei der trockenen Dest. als Hauptprod. Toluol, bei Oxydation mit $KMnO_4$ Benzoësäure, somit folgt, daſs die Phenylgruppen direkt am C-Atom sich befinden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 505—8. 21/7. [25/4.] Moskau. Techn. Univ.-Lab.) DAUGE.

Hermann Grossmann, *Über einige Rhodanverbindungen des Kadmiums.* Das *Kadmiumrhodanid*, $Cd(SCN)_2$, welches man am besten aus Cd-Sulfat u. Ba-Rhodanid darstellt, verbindet sich mit 1 u. 2 Mol. Ammoniak. Kocht man NH_4-Rhodanidlsg. mit so viel frisch gefälltem Cd-Hydroxyd, daſs ein Teil des letzteren ungel. bleibt, und engt das Filtrat vorsichtig ein, so scheidet sich die *Verbindung* $Cd(SCN)_2 + NH_3$ in glänzenden, bis 6 mm groſsen, nach DUDENHAUSEN monoklinen Krystallen ab, welche sich in Berührung mit W., unter Abgabe von Ammoniak, mit einer Schicht von Cd-Hydroxyd überziehen. — Dampft man dagegen das vom $Cd(OH)_2$ befreite Filtrat unter Zusatz von viel Ammoniak ein, so krystallisiert die schon von MEITZENDORF (POGG. Ann. **56**. 81) beschriebene *Verbindung* $Cd(SCN)_2 + 2NH_3$ aus. — *Doppelsalze des Kadmiumrhodanids:* $(NH_4)_2Cd(SCN)_4 + 2H_2O$. Etwas zerflieſsliche, nach BEYKIRCH monoklin und tafelförmig ausgebildete Krystalle, die bei 25° im Krystallwasser schm. und in A. unlöslich sind. — $K_2Cd(SCN)_4 + 2H_2O$. Reguläre Oktaëder; sll. in W. — Das *Rubidiumrhodanid*, $Rb\cdot SCN$ (prismatische, in W. sll. Nadeln), vereinigt sich mit $Cd(SCN)_2$ zu dem Doppelsalz $Rb_2Cd(SCN)_4 + 2H_2O$;

sechsseitige Blättchen aus wenig W. — $NaCd(SCN)_3 + 3H_2O$. Hexagonale, tafelförmig ausgebildete Krystalle. — $4Ba(SCN)_2,Cd(SCN)_2 + 10H_2O$. Vierseitige zerfließliche Tafeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2665—69. 26/7. [11/7.] Chem. Inst. d. Kgl. Akad. Münster i. W.) STELZNER.

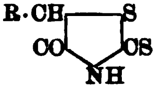
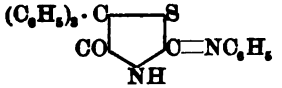
Henry L. Wheeler und **Treat B. Johnson**, *Untersuchungen über Thiocyanate und Isothiocyanate. IV.* Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ist das Verhalten tertiärer Haloide gegen alkoh. KCNS. Es wurde kein tertiäres Haloid gefunden, das ein Isothiocyanat zu bilden im stande ist, eine Eigenschaft, die, außer bei primären Haloiden, nur beim sekundären Diphenylmethylbromid beobachtet worden ist. Zur Unters. gelangten:

I. $BrC(CH_3)_3$ II. $BrC(CH_3)_2C_6H_5$ III. $BrC(CH_3)(C_6H_5)_2$
IV. $BrC(C_6H_5)_3$ V. $BrC(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)$ VI. $BrC(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$
VII. $BrC(CH_3)(C_6H_5)(CO_2CH_3)$ VIII. $BrC(CO_2C_2H_5)_3$
IX. $BrC(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)_2$ X. $ClC(C_6H_5)_2(CO_2C_2H_5)$.

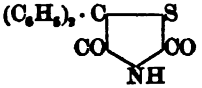
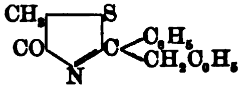
Diese Verbb. schließen alle möglichen Derivate ein, die durch Substitution des H von Brommethyl durch die positive Methylgruppe und die negativen Radikale C_6H_5 und $CO_2C_2H_5$ entstehen können. I., IV., V. geben normale Thiocyanate, II., III., VII., VIII. wirken wie freies Br, d. h. unter B. von Pseudoschwefelcyan, auf KCNS ein. Methylbrommalonester (VI.) reagiert leicht mit KCNS. Das Reaktionsprodukt giebt mit Thioessigsäure ein dickes, als solches nicht krystallisierbares Öl, das nach dem Auflösen in Alkali und Fällen mit HCl α-Keto-μ-sulfo-β-methylthiazolidin (XI., R = CH_3) liefert. Die Einw. von Alkali auf das Öl verläuft nach der Gleichung:

$$CH_3CONHCSSC(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2 + NaOH + H_2O = C_4H_5ONS_2 + CH_3COONa + CO_2 + 2C_2H_5OH.$$

Äthylchlormalonester wirkt nicht auf KCNS ein, dagegen liefert Phenylbrommalonester (IX.) in analoger Reaktionsfolge das entsprechende Phenylderivat (XII., R = C_6H_5). Diphenylchloressigsäureester (X.) gab das erste mit Thiosäuren nicht reagierende Rhodanid. Anilin wirkt dagegen auf dasselbe ein unter B. von Triphenylpseudothiohydantoin (XIII.). Letzteres geht beim Erwärmen mit alkoh. HCl in α-μ-Diketo-β-diphenyltetrahydrothiazol (XIV.) über. Daß die durch Einw. von

XI. u. XII.  XIII. 

Anilin auf gewisse Rhodanide entstehenden Verbb. thatsächlich Pseudothiohydantoine sind, wurde durch Darst. von Diphenylpseudothiohydantoin (vgl. Amer. Chem. J. **26**. 345; C. **1901**. II. 1115) aus Phenylchloressigsäureäthylester und Phenylthioharnstoff nachgewiesen. — Benzylphenylpseudothiohydantoin (XV.) (vgl. DIXON, J. Chem. Soc.

XIV.  XV. 

London **71**. 617; C. **97**. I. 469) wurde durch Einw. von Benzylchlorid auf Phenylpseudothiohydantoin, sowie aus Benzylphenylthioharnstoff und Chloressigsäureäthylester dargestellt.

Experimenteller Teil. I. *Tertiäres Butylrhodanid*, C_5H_9NS. Nicht unzers. destillierbares Öl von stechendem Geruch. Bei Einw. von Thioessigsäure auf dasselbe entsteht *tertiäres Butylacetylthiocarbamat*, $CH_3CONHCS \cdot SC(CH_3)_3$. Gelb, F. 112—113°, in NaOH l. Als Nebenprod. entsteht in geringer Menge eine aus Bzl.

in wss. Platten kryst. Verb., die bei 260° noch nicht schmilzt. — II. *1'-Bromisopropylbenzol*, $C_9H_{11}Br$, wird durch Einw. der berechneten Menge Br auf Isopropylbenzol bei 115—120° erhalten. Kann auch bei 16 mm Druck nicht unzers. destilliert werden. — III. *1,1'-Diphenyl-1'-bromäthan*, $C_{14}H_{13}Br$, wurde durch Bromieren von Diphenyläthan bei 100—105° dargestellt. Ist ebenfalls nicht unzers. destillierbar. — IV. Triphenylmethylrhodanid (vgl. Amer. Chem. J. **26**. 345; C. **1901**. II. 1115). — V. Äthyl-α-sulfocyanbutyrat (Amer. Chem. J. **24**. 78; C. **1900**. II. 584) giebt in normaler Rk. mit Thiobenzoësäure *Benzoyldithio-α-isobuttersäureäthylestercarbamat*, $C_6H_5CONHCS \cdot SC(CH_3)_2CO_2C_2H_5$. Gelbe Prismen (aus Bzl.-PAe.), F. 113—114°, all. in A. — VI. *Brommethylmalonsäureäthylester*, $CH_3 \cdot CBr(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht aus Methylmalonester + Br bei 65°. Kp_{14}. 114°. Reagiert sehr leicht mit alkoh. KCNS. *Rhodanid*, $C_9H_{13}O_4NS$, Öl, Kp_9. 139—142°. *α-Keto-μ-sulfo-β-methylthiazolidin*, $C_4H_5 \cdot ONS_2$. B. 5 g Rhodanid, 2 g Thioessigsäure und 10 ccm Bzl. werden 12 Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach dem Abdunsten des Bzl. zurückbleibende Öl wird in verd. NaOH gel. und mit verd. Essigsäure gefällt. Gelbe Platten (aus A. + Bzl.), F. 124°. Ist identisch mit der von Berlinerblau (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 125) dargest. α-Rhodaninpropionsäure. — VII. *α-Bromhydratropsäuremethylester*, $C_{10}H_{11}O_2Br$. Das durch Einw. von Br auf Hydratropsäuremethylester erhaltene Prod. ist nicht unzers. destillierbar und wurde direkt mit alkoh. KCNS behandelt. — VIII. *Tricarbäthoxymethylbromid*, $C_{10}H_{15}O_6Br$, entsteht leicht durch Bromieren von Tricarbäthoxymethan auf dem Wasserbade. Farbloses Öl, Kp_{16}. 162—163°. — IX. *Phenylbrommalonsäureäthylester*, $C_{13}H_{15}O_4Br$, entsteht durch Bromieren von Phenylmalonester bei 140—150°. Farbloses Öl, Kp_{20}. 192°, Kp_{11}. 177—181°. *Thiocyanphenylmalonsäureäthylester*, $C_6H_5C(SCN)(CO_2C_2H_5)_2 = C_{14}H_{15}O_4NS$. Öl, das auch bei 20 mm Druck nicht unzers. siedet. *α-Keto-μ-sulfo-β-phenylthiazolidin*, $C_9H_7ONS_2$. B. analog dem Methylderivat. Gelbe Prismen (aus A.), F. 178—179°. — X. *Diphenylchloressigsäureäthylester* (vergl. Bickel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1537) giebt das *Rhodanid*, $C(C_6H_5)_2(SCN)(CO_2C_2H_5) = C_{17}H_{15}O_2NS$. Nicht destillierbares Öl. *Triphenylpseudothiohydantoin*, $C_{21}H_{16}ON_2S$, farblose Prismen (aus A.), F. 250°. *α-μ-Diketo-β-diphenyltetrahydrothiazol*, $C_{15}H_{11}O_2NS$, farblose Prismen (aus verd. A.), F. 144—145°. — *Benzylphenylpseudothiohydantoin*, $C_{16}H_{14}ON_2S$, farbl., quadratische Tafeln (aus A.), F. 124—125°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 680—90. Juli. [11/4.] Sheffield Lab. of Yale Univ. New-Haven. Conn.) Alexander.

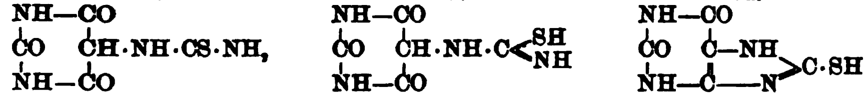
Emil Fischer u. Hermann Tüllner, *Verwandlung der Isoharnsäure in Harnsäure und Thioxanthin.* Für die von ihm aus Alloxanthin und Cyanamid synthetisierte *Isoharnsäure* hat Mulder (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 1235) die Formeln I. und II. aufgestellt; Matignon (Ann. Chim. Phys. [6] **28**. 375), welcher die Säure mittels Alkalien in Pseudoharnsäure umwandelte, hält die erstere Formel für richtig. — Die Vff. ermittelten, dafs die Isoharnsäure durch Kochen mit starker Salzsäure fast quantitativ in Harnsäure (III.) übergeht, und zeigten, dafs sie sich auch dem H_2S gegenüber wie ein echtes Cyanamidderivat verhält. Mit H_2S in ammoniakalischer

```
        I.                     II.                    III.
NH—CO                  NH—CO                  NH—CO
|    |                 |    |                 |    |
CO  CH·NH·CN           CO  CH·N:C:NH          CO  C—NH
|    |                 |    |                 |   ||    >CO
NH—CO                  NH—CO                  NH—C—NH
```

Lsg. entsteht das NH_4-Salz einer schwefelhaltigen, in W. all. S., deren Zus. der Pseudoharnsäure entspricht. Da die neue S. jedoch von den beiden, bisher unter dem Namen Thiopseudoharnsäure bekannten Prodd. (Nencki, Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 723; E. Fischer u. L. Ach, Liebig's Ann. **288**. 171) völlig verschieden ist, so bezeichnen die Vff. sie als γ-Thiopseudoharnsäure, wobei sie es unentschieden lassen,

ob Formel IV. oder V. der neuen S. zu geben ist. Durch Kochen mit Mineralsäuren geht die γ-Thiopseudoharnsäure in Thioxanthin [2,6-Dioxy-8-thiopurin (VI.)] über.

IV. V. VI.



Da letzteres nach E. Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 445; C. 98. I. 834) leicht in Xanthin verwandelt werden kann, so ist durch obige Rkk. eine neue Synthese des Xanthins gegeben, welche vom Alloxan, bezw. Alloxanthin und Cyanamid ausgeht.

Bei der *Darstellung der Isoharnsäure* (I.) verwendet man an Stelle des teuren Cyanamids vorteilhaft das von der Gold- u. Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. jetzt im Grofsen fabrizierte *Cyanamidnatrium*. Das etwa 80°/₀ig. Präparat wird in wenig k. W. gel., bei 0° mit Salzsäure neutralisiert und dann der sd., konz., wss. Alloxanthinlsg. hinzugefügt. Die sich braun, dann rotviolett und nach 10 Minuten gelb färbende Lsg. scheidet die Isoharnsäure zu 73°/₀ der Theorie ab. — Als 3,9 g dieser S. mit der 50fachen Menge 20°/₀ig. Salzsäure einige Minuten gekocht und die Lsg. dann auf $^1/_{15}$ ihres Volumens eingedampft wurde, fielen 3,8 g *Harnsäure* (III.) aus. — Zur Gewinnung von *γ-Thiopseudoharnsäure* (IV. oder V.) trägt man 10 g Isoharnsäure in 80 ccm einer 45°/₀ig. wss. Lsg. von neutralem Schwefelammonium ein und erhitzt im Rohr 5 Stdn. auf 100°. Nach dem Erkalten hat sich das NH_4-Salz der γ-Thiopseudoharnsäure als Brei schwach grau gefärbter, glänzender Nadeln (12 g) abgeschieden, die man abprefst, mit wenig eiskaltem W., dann mit A. u. Ä. wäscht und aus 12 Tln. sd. W. umkrystallisiert. Mkr. Prismen oder Nadeln; zers. sich gegen 255°; swl. in k. W., fast unl. in A. u. Ä.; die wss. Lsg. färbt sich an der Luft nicht purpurrot (Unterschied vom isoharnsauren Ammonium). Das gleiche Salz entsteht auch beim Sättigen einer k. ammoniakalischen Isoharnsäurelsg. mit H_2S, doch beträgt die Ausbeute dann nur 77°/₀ der Theorie. — Das Na-Salz, $C_5H_5O_3N_4S \cdot Na + {}^1/_2 H_2O$, bildet sich bei mehrstündigem Erwärmen von 1 g Isoharnsäure mit 3 g $Na_2S + 9 H_2O$ und 12 ccm W. und Übersättigen der gelben, fluoreszierenden Lsg. mit Essigsäure; Nädelchen aus wenig W.; Ausbeute 70—75°/₀ der Theorie. — K-Salz. Nädelchen. — Ba-Salz, $(C_5H_5O_3N_4S)_2Ba + 3 H_2O$. Häufig zu büschelförmigen Aggregaten vereinigte Prismen aus W.; färbt sich oberhalb 109°; swl. in k. W. — Lieferte beim Zerlegen mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats vom $BaSO_4$ im Vakuum die freie γ-Thiopseudoharnsäure als krystallinische M. Nadeln aus wenig W.; zers. sich beim Erhitzen; die wss. Lsg. reagiert stark sauer u. zers. sich bei längerem Stehen unter Abscheidung von etwas Schwefel und B. von Thioxanthin. — Löst man 1 g des Na-Salzes in 10 ccm W., fügt einige ccm starker Salzsäure u. dann 10°/₀ig. Platinchloridlsg. hinzu, so entsteht ein gelber, amorpher Nd., der sich bei vorsichtigem Erwärmen l., worauf alsbald hellgelbe, wetzsteinförmige Kryställchen der Zus. $C_{10}H_{10}(H_2?)O_6N_8S_2Pt + H_2O$ ausfallen. Die in W., A. und Ä. fast unl. Pt-Verb. wird aus ihrer Lsg. in k. verd. Alkalien durch Salzsäure, CO_2 oder H_2S wieder krystallinisch ausgefällt; sie scheint nicht das einfache Pt-Salz der γ-Thiopseudoharnsäure, sondern eine komplexe S. zu sein. — Da der gewöhnliche Thioharnstoff in neutraler Lsg. mit Pt-Chlorid eine wl. rote Verb. der ungewöhnlichen Zus. $(CH_4N_2S)_2HCl,PtCl_2$ (Reynolds, Liebig's Ann. 150. 233) ergiebt, kamen die Vff. zur Vermutung, dafs acylierte Thioharnstoffe, in welchen die basischen Eigenschaften sehr abgeschwächt sind, mit Pt-Chlorid gleich der γ-Thiopseudoharnsäure vielleicht chlorfreie Pt-Derivate liefern würden. Aus dem *Benzoylthioharnstoff* in A. wurde jedoch durch konz. wss. Ptatinchloridlsg. ein gelber, aus sternförmig gruppierten Nadeln bestehender Nd. gefällt, welcher der Zus. $(C_6H_5CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2)_2,HCl,PtCl_2$ oder einer um 2 H ärmeren Formel entsprach. — Zur Über-

führung der γ-Thiopseudoharnsäure in *Thioxanthin* (VI.) erhitzt man am besten das NH_4-Salz mit der 20fachen Menge 20%ig. Salzsäure zum Sieden, erwärmt noch ½ Stunde auf dem Wasserbade, dampft auf ein kleines Volumen ein, l. den Nd. in verd. Natronlauge, kocht mit Tierkohle und fällt h. mit Salzsäure; Ausbeute 70% der Theorie. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2563—71. 26/7. [8/7.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

A. Seyewetz und **Biot**, *Über die Verbindungen des Natriumtetrazoditolylsulfits mit den aromatischen Aminen und Phenolen und ihre Umwandlung in Azofarbstoffe.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences; siehe C. **1902**. I. 1335). Die aus Natriumtetrazoditolylsulfit und p-Toluidin entstehende Verbindung

$CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot N(SO_3H) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$
$CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot N(SO_3H) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ krystallisiert nicht, wie l. c. irrtümlich angegeben ist, in roten Nadeln, sondern, wie die Verb. aus Anilin, in gelben Blättchen. Die l. c. genannten roten Nadeln gehören der Verb. aus o-Toluidin an. — Das Gemisch von Natriumtetrazoditolylsulfit mit den Phenolen in alkal. Lsg. verwandelte sich am Licht rasch in Azofarbstoffe, doch gelang es nicht, hier analoge Zwischenprodd., wie bei den Aminen zu isolieren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 747—51. 20/7.) DÜSTERBEHN.

René Dhommée, *Einwirkung von Ammoniak auf Benzylchlorid und die Bildungsbedingungen des Benzylamins.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1901**. II. 1155). Vf. präzisiert die günstigsten Bedingungen zur Darst. von *Benzylamin* durch die Vorschrift, 100 g Benzylchlorid, gel. in 15 l 60%ig., mit HN_3 gesättigtem A., 5 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 736—39. 20/7.) DÜSTERBEHN.

René Dhommée, *Über einige Benzylaminsalze.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 740—41. 20/7. — C. **1902**. II. 194.) DÜSTERBEHN.

Frédéric Reverdin u. **Pierre Crépieux**, *Darstellung und Nitrierungsversuche einiger Derivate des Toluol-p-sulfochlorids.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 741—46. 20/7. — C. **1902**. I. 1200.) DÜSTERBEHN.

P. Brenans, *Über ein neues Dijodphenol.* Vf. hat, vom o-Nitranilin ausgehend, das Monojod-o-nitranilin, $C_6H_3(NH_2)^1(NO_2)^2J^4$, dargestellt, dieses zuerst in das Dijodnitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)^1J_2^{3,6}$, u. darauf in das Dijodanilin u. letzteres schließlich in das Dijodphenol, $C_6H_3(OH)^1J_2^{3,6}$, verwandelt. — Das bereits von MICHAEL u. NORTON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **2**. 109) auf einem anderen Wege dargestellte *Monojod-o-nitranilin-1,2,4* wurde durch allmähliches Eintragen von 23,55 g Chlorjod, gel. in Eg., in eine Lsg. von 20 g o-Nitranilin in 80 g Eg. u. Erhitzen des Gemisches auf 80° gewonnen. — *Dijodnitrobenzol-1,3,6*, $C_6H_3(NO_2)^1J_2^{3,6}$, gelbe Nadeln, F. 109 bis 110°, wl. in W., leichter in A., Ä., Chlf. u. Bzl. — *Dijodanilin-1,3,6*, $C_6H_3(NH_2)^1J_2^{3,6}$, farblose, naphtalinähnlich riechende, mit Wasserdämpfen flüchtige Nadeln, F. 88 bis 89°, l. in den organischen Lösungsmitteln; die Lösungen verändern sich am Licht. — *Dijodphenol-1,3,6*, $C_6H_3(OH)^1J_2^{3,6}$, abgeplattete Prismen aus PAe., F. 99°, wl. in W. u. Ä., ll. in A., Chlf., Eg., Bzl. und PAe. — *Dijodphenolacetat*, $C_8H_6O_2J_2 = C_6H_3 \cdot (OCOCH_3)J_2$, lange, farblose Prismen, F. 70°, ll. in Methylalkohol, Essigäther, Bzl. und PAe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 177—79 [21/7.*].) DÜSTERBEHN.

Pietro Bartolotti und **Adolfo Linari**, *Synthesen von zwei Benzoxylenolen.* (Vgl. BARTOLOTTI, Gaz. chim. ital. **30**. II. 229; C. **1900**. II. 971.) a. Benzo-1,4-xylenol-2. B. Das aus *1,4-Xylenol-2*, $(CH_3)_2C_6H_3OH$, nach der BAUMANN'schen

Methode bereitete *Benzoylxylenol* wurde zunächst (1 Tl.) durch Erwärmen mit Benzoylchlorid (1,14 Tln.) u. Chlorzink (1 Tl.) in das bei der Dest. sich zersetzende und daher nicht weiter gereinigte *Benzoylbenzoxylenol* übergeführt, das bei der Verseifung in alkoh. Lsg. mit wss.-alkoh. NaOH in der Wärme das *Benzo-1,4-xylenol-2*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2^{1,4}(OH)^2$, liefert (Ausbeute aus 10 g Benzoylxylenol 8,1 g Phenolketon). Aus A. gelbe, glänzende Schüppchen, F. 166—167°, l. in Alkalien mit Gelbfärbung; bildet beim Benzoylieren ein mit dem oben beschriebenen identisches, in der Wärme sich zers. Benzoat u. beim fünfstündigen Kochen im Ölbade (1 Tl.) mit Acetanhydrid (4 Tle.) und geschm. Natriumacetat (0,75 Tle.) das entsprechende *Acetat* $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2OC_2H_3O$, aus etwas verd. A. grofse, farblose, tafelförmige Krystalle, F. 62 bis 62,5°, ganz unl. in Alkalien. *Methylester des Benzo-1,4-xylenols-2*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2^{1,4}(OCH_3)^2$. B. Beim fünfstündigen Kochen von 5 g des Phenolketons, 2,5 g geschm. KOH in 12 ccm CH_3OH und 8 g CH_3J. Dichte, farbl. Fl., Kp_{10}. 194 bis 195°, sll. in den üblichen Solvenzien. — b. Benzo-1,2-xylenol-4. B. *Benzoyl-1,2-xylenol-4*, aus verd. A. Krystalle, liefert in gleicher Weise, wie eben für die isomere Verb. beschrieben, mit Benzoylchlorid bei Ggw. von Chlorzink das entsprechende *Benzoylbenzoxylenol*, das allerdings schon bei seiner B. zum Teil in *Benzo-1,2-xylenol-4*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2^{1,2}(OH)^4$, zerfällt, vollständig aber dazu durch wss.-alkoh. NaOH verseift wird. Aus A. gelbe Krystalle, $C_{15}H_{14}O_2$, F. 110—111°, l. in den üblichen Solvenzien, l. in Alkalien mit Gelbfärbung; die wss.-alkoh. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ eine intensive Schwarzfärbung. Das aus dem freien Phenolketon nach der BAUMANN'schen Methode rein erhältliche *Benzoylderivat*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2(OC_7H_5O)$, bildet farblose Krystalle (aus A.), F. 110°, l. in den üblichen Solvenzien, leicht verseifbar. *Acetylprodukt*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2^{1,2}(OC_2H_3O)^4$. B. wie bei dem Isomeren. Aus verd. A. farblose, glänzende Schüppchen, F. 74—74,5°. *Methylester*, $C_{16}H_{16}O_2$. B. ganz analog der des Isomeren. Aus A. farblose Krystalle, F. 82,5—83°. (Gaz. chim. ital. **32**. I. 494—503. 18/7. [März.] Florenz. Techn. Inst. Allgem. chem. Lab.) ROTH.

N. Zelinsky, *Synthese der Benzoësäure und der α-Toluylsäure als Vorlesungsversuch.* Bei der Einw. von Na und feuchtem CO_2 auf Brombenzol (KEKULÉ, LIEBIG's Ann. **137**. 178) entsteht nur wenig Benzoësäure, unter Anwendung von Benzylbromid bildet sich überhaupt keine α-Toluylsäure. Ersetzt man aber das Na durch Mg (vgl. S. 590 sowie HOUBEN und KESSELKAUL, S. 434), so verläuft die Rk. so glatt und schnell, dafs sie als Vorlesungsversuch dienen kann. — Aus 24,4 g Jodbenzol und 2,4 g Mg in dem dreifachen Vol. absol. Ä. entsteht innerhalb ¼ Stunde Magnesiumphenyljodid; leitet man in die Lsg. 5—10 Minuten trocknes CO_2 ein, so fallen die komplexen magnesiumorganischen Verbb. als schweres Öl nieder. Durch Zerlegen desselben mit W. und Ansäuern der alkal. Lsg. ergeben sich 7 g *Benzoësäure*. — Bei der Einw. von CO_2 auf *Magnesiumbenzylchlorid* in absol. Ä. schied sich die *Verbindung* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot MgCl + (C_2H_5)_2O$, krystallinisch ab; durch Zers. derselben liefs sich *Phenylessigsäure (α-Toluylsäure)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$, unschwer erhalten. — Die Bedeutung der magnesiumorganischen Verbb. für synthetische Zwecke ergiebt sich auch daraus, dafs eine aus äquivalenten Mengen Zink und Jodäthyl durch mehrstündiges Erhitzen in Ä. auf 100° bereitete Lsg. von *Zinkäthyljodid*, $C_2H_5 \cdot ZnJ$, zwar heftig mit W. reagierte, sich aber der Kohlensäure gegenüber völlig indifferent verhielt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2692—94. 26/7. [9/7.] Lab. f. organ. u. analyt. Chemie der Univ. Moskau.) STELZNER.

A. Purgotti und **A. Contardi**, I. *Untersuchungen über die Konstitution einer neuen Dinitro-o-chlorbenzoësäure und über die der m-Nitro-o-chlorbenzoësäure.* Vff. suchten zunächst, die Konstitution der von KALLE & Co. (DRP. 106510; C. **1900**. I. 742) beschriebenen *o-Chlordinitrobenzoësäure* aufzuklären. Die geeignetste Darst.

dieser S. fanden Vff. beim zweistündigen Erhitzen von 20 g o-Chlorbenzoësäure, 100 ccm H_2SO_4, D. 1,82, und 30 ccm rauchender HNO_3, D. 1,5, bei 130—140°. Aus W. oder aus 50%ig. Essigsäure Krystalle, $C_6H_2(NO_2)_2ClCOOH$, F. 199°, mit den im DRP. bereits angegebenen Eigenschaften. Kp. 240—241°, bei 253° sich zers., in großen Mengen explodierend; in 100 Tln. W. lösen sich bei 11° 0,256 g der S., swl. in k. Eg., fast unl. in Bzl., A., Ä., PAe. u. Aceton. Beim Nitrieren in der Kälte mit dem HNO_3 + H_2SO_4-Gemisch liefert die o-Chlorbenzoësäure die HÜBNER'sche (LIEBIG's Ann. **222**. 195. 201) *o-Chlormononitrobenzoësäure*, doch geht diese S. beim Behandeln mit demselben Salpeterschwefelsäuregemisch bei 130—140° in die oben beschriebene o-Chlordinitrobenzoësäure über. Letztere muß daher auch, wie die HÜBNER'sche Mononitrosäure, eine Nitrogruppe in 3- oder 5-Stellung enthalten. Da die S. ferner bei der Esterifizierung mittels HCl in fast theoret. Menge den entspr. Methylester giebt, muß nach der V. MEYER'schen Regel, da Cl an Stellung 2 steht, die Stellung 6 frei sein. Es kommen daher für die o-Chlordinitrobenzoësäure nur drei Formeln in Betracht, welche die beiden Nitrogruppen in 4,5-, bezw. 3,4- oder 3,5-Stellung enthalten. Da die S. nun bei 6-stündigem Kochen mit überschüss. NH_3-Lsg. nach dem Ansäuern mit Essigsäure als Reaktionsprod. die *o-Amidodinitro-m-benzoësäure*, $C_6H_2\cdot(NO_2)_2^{3,5}(COOH)^1(NH_2)^2$, und diese mit verd. NaOH-Lsg. die *m-Dinitrosalicylsäure*, $C_6H_2(NO_2)_2^{3,5}(COOH)^1(OH)^2$, F. 173°, ergab, so folgt schon daraus, daß die beiden Nitrogruppen in der o-Chlordinitrobenzoësäure von KALLE & Co. die Stellungen 3 und 5 einnehmen. Im Einklang damit steht, daß beim Kochen der S. mit überschüssigem Baryt zunächst in erster Phase sich Dinitro-m-salicylsäure bildet, die bei weiterer Einw. von $Ba(OH)_2$ unter CO_2-Abspaltung in *1,2,4-Dinitrophenol*, $C_6H_3\cdot(NO_2)_2^{2,4}(OH)^1$, F. 112—113°, übergeht. Dieselbe Rk. trat auch bei Einw. von W. im Einschmelzrohr bei 180—190° ein, während dasselbe Dinitrophenol, F. 113—114°, noch aus der o-Amidodi-m-nitrobenzoësäure durch längeres Kochen mit einer konz. NaOH-Lsg. erhalten wurde. Schließlich ließ sich auch synthetisch die o-Chlor-m-dinitrobenzoësäure durch Erhitzen von *m-Dinitrosalicylsäure* (5 g) mit überschüssigem PCl_5 (etwa 10 g) gewinnen.

Konstitution der o-Chlor-m-nitrobenzoësäure von HÜBNER, F. 164 bis 165°. Um die von HÜBNER (l. c.) nicht sicher ermittelte Stellung der Nitrogruppe (3 oder 5) festzustellen, ließen Vff. die o-Chlornitrobenzoësäure etwa 2 Stdn. mit überschüssiger KOH-Lsg. (D. 1,4) kochen und erhielten dabei die *1,2,5-Nitrosalicylsäure*, $C_6H_3(NO_2)^5(COOH)^1(OH)^2$, Nadeln, F. 227°, woraus sich für die HÜBNER'sche S., F. 164—165°, die Stellung der Nitrogruppe in 5 ergiebt. — Die Konstitution der gleichzeitig von HÜBNER beschriebenen, von dem Prod. von KALLE & Co. verschiedenen *Dinitrochlorbenzoësäure*, F. 238°, bedarf noch der Aufklärung. (Gaz. chim. ital. **32**. I. 526—37. 18/7. [16/4.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH.

A. Purgotti und **A. Contardi**, *II. Über einige Derivate der o-Chlor-m-dinitrobenzoësäure.* (Vergl. vorst. Ref.) Salze. Ag-Salz, $C_6H_2(NO_2)_2ClCOOAg$. B. aus der S. und in W. suspendiertem Ag_2CO_3. Weiße, leicht veränderliche, dünne Nadeln, wl. in k. W. Na-Salz. B. analog dem Ag-Salz. Gelbe, an der Luft verwitternde Schüppchen, ll. in W. K-Salz. Gelbe, rektanguläre, glänzende Blättchen, ähnlich dem Na-Salz, aber etwas weniger l. in W. NH_4-Salz, goldgelbe, glänzende Blättchen. Ba- und Ca-Salze, gelbe, krystallinische Pulver, sll. in W. Cu-Salz, grüne Prismen, zl. in W. Ni-Salz, hellgrüne, Mn-Salz, gelbe Nadeln, Co-Salz, rosa Blättchen, sämtlich ll. in W. und an der Luft verwitternd. Pb-Salz, ebenfalls wie alle beschriebenen Salze aus dem entsprechenden Carbonat erhältlich, weißes, amorphes Pulver, swl. in W. — *Methylester*, $C_6H_2(NO_2)_2ClCOOCH_3$. B. bei etwa zweistündigem Durchleiten von HCl durch die methylalkoh. Lsg. der stark abgekühlten S. Kleine, nadelförmige Krystalle von scharfem Geruch, F. 87°, wl. in Ä., Bzl., k. W., zl. in CH_3OH. *Äthyl-*

ester, $C_6H_2(NO_2)_2ClCOOC_2H_5$. B. bei kurzem Kochen aus dem in überschüssigem A. suspendierten Ag-Salz mittels C_2H_5J am Rückflußkühler. Wie der Methylester, scheidet sich auch der Äthyläther zuerst als Öl ab und verwandelt sich bei kräftigem Durchschütteln in Blättchen, F. 54°, wl. in W., l. in A. u. Ä., bei längerem Kochen mit W. leicht verseifbar. — Bei etwa dreistündigem Erhitzen eines Gemisches von o-Chlordi-m-nitrobenzoësäure (1 Mol.) mit Anilin (3 Mol.) im Wasserbade bildet sich gemäß der Gleichung:

$$C_6H_2Cl(NO_2)_2COOH + 3C_6H_5NH_2 =$$
$$C_6H_2(NH\cdot C_6H_5)(NO_2)_2COOH\cdot C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2\cdot HCl$$

das *Anilinsalz* der *o-Phenylamidodi-m-nitrobenzoësäure*, $C_{13}H_{9}O_6N_3\cdot C_6H_5NH_2$, kleine, dünne, glänzende, lebhaft rote Nadeln von neutraler Rk., bei 141° sich zers. und bei 253° schm. und verkohlend, die mit Essigsäure die freie *o-Phenylamidodinitrobenzoësäure*, aus sd. W. dünne, gelbe Nadeln von deutlich saurer Rk., F. 215°, sll. in A. und Bzl., geben, welch letztere auch direkt, identifiziert durch eben ihr Anilinsalz, bei Einw. von 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. Chlordinitrobenzoësäure in alkoh. Lsg. entsteht. K-Salz, $C_{13}H_{11}KO_6N_3$, bereitet aus der S. mittels K_2CO_3, bildet tiefrote, glänzende Blättchen, swl. in W. Die Säure ähnelt im Verhalten der ihr isomeren *Di-m-nitrophenyl-o-aminobenzoësäure*, $C_6H_4(COOH)[NHC_6H_3(NO_2)_2]$, F. 262—264° (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 1444). — Bei der Einw. von 3 Mol. Hydrazinhydrat auf 2 Mol. der S. scheiden sich gelbe, bezw. schwarze *Krystalle* ab, welch letztere mit Essigsäure auch in die gelben Formen übergehen. Diese dürften nach ihrem Verhalten und ihrer Analogie mit dem inneren Anhydrid der o-Hydrazinbenzoësäure, $C_6H_4<^{CO}_{NH}>NH$, der Formel $C_6H_2(NO_2)_2<^{CO}_{NH}>NH$ entsprechen. Aus sd. W. gelbe Prismen von neutraler Rk., bei 185—215° sich zers., ohne zu schmelzen; zers. auch in der Wärme die Alkalicarbonate nicht, wird aber von den w. Alkalilsgg. gespalten; liefert mit Hydrazinhydrat die erwähnten schwarzen Krystalle und mit $HgCl_2$ in wss. Lsg. kleine, unbeständige, nadelförmige Krystalle, während bei Einw. von Zink und Essigsäure ein dunkles Pulver entsteht, nur zum Teil l. in sd. W. und in konz. HCl, unl. in den üblichen Solvenzien. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Gaz. chim. ital. 32. I. 573—79. 18/7. [16/4.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH.

B. Flürscheim, *Über die Addition von Alkoholen an Nitroderivate des Styrols.* *ω-Bromstyrol*, $C_6H_5\cdot CH:CHBr$, liefert beim Eintragen in k. rauch. Salpetersäure neben Nitrobenzoësäuren u. anderen schwer faßbaren Prodd. zwei *Dinitrobromstyrole*, von denen das eine beim Verdünnen des Nitrierungsgemisches und Extrahieren mit wenig Ä., gewöhnlich beim Einengen des Ä. sofort krystallinisch ausfällt (gelbe Krystalle aus Eg., F. 135—136°) oder wenigstens beim Schütteln des Ä. mit etwas Sodalsg.; beim Ausschütteln der äth. Mutterlauge mit Sodalsg. gehen in diese freie SS. über, von denen *p-Nitrobenzoësäure* identifiziert wurde; die entsäuerte Lsg. scheidet beim Stehen zuerst kleine Mengen eines bromhaltigen Körpers (F. 187°, in Bzl. ll.) und dann das zweite Dinitrobrombenzol vom F. 88° aus. *α-p-Nitrophenyl-β-bromnitrostyrol* (? -äthylen ? d. Ref.), $C_8H_5O_4N_2Br = (NO_2)^4\cdot C_6H_4\cdot C^1H:CBrNO_2$. Gelbe Krystalle. F. 135—136°. In Aceton, h. Bzl., Chlf., Eg. sll., in h. A. l., in Ä. u. Lg. zwl., in Alkalien unl. Addiert nur sehr schwierig Brom, dagegen beim Kochen mit A. ein Mol. C_2H_5OH. Wird beim Kochen mit W. in *p-Nitrobenzaldehyd* (F. 100—105°), *Nitrobrommethan*, Salpetersäure und Bromwasserstoff gespalten nach den Gleichungen:

$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CBr\cdot NO_2 + H_2O = NO_2\cdot C_6H_4\cdot CHO + H_2CBr\cdot NO_2,$$
$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CBr\cdot NO_2 + 3H_2O = NO_2\cdot C_6H_4\cdot CHO + HBr + HNO_3 + CH_3\cdot OH.$$

p-Nitrobenzaldazin. B. aus p-Nitrobenzaldehyd und Hydrazinsulfat. Glänzende

Schuppen aus Eg. F. 304,5°. In A. unl. — *α-p-Nitrophenyl-α-äthoxy-β-nitro-β-bromäthan*, $C_{10}H_{11}O_5N_2Br = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CHBr \cdot NO_2$. B. beim Kochen des Dinitrobromstyrols vom F. 135—136° mit A.; hinterbleibt beim Verdunsten des A. als allmählich erstarrendes Öl. Farblose Krystalle aus A. oder Lg. F. 95—96°. In Aceton, Ä., Bzl., Chlf., Eg., h. A. und Lg. sll. Wird von Natronlauge mit schwach gelber Farbe aufgenommen und durch Salzsäure teilweise unzers. wieder ausgefällt. Zeigt in alkoh. Lsg. mit alkoh. Natriumäthylat mit Eisenchlorid die rote Isonitrosoreaktion. Wird durch sd. W. unter B. von p-Nitrobenzaldehyd und HBr gespalten. Die alkal. Lsg. wird durch Brom entfärbt; dabei entsteht: *α-p-Nitrophenyl-α-äthoxyl-β-nitro-β-dibromäthan*, $C_{10}H_{10}O_5N_2Br_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CBr_2 \cdot NO_2$. Diese Verb. wird auch aus p-Nitro-ω-nitrostyrol in h. A. durch Versetzen mit Natronlauge, Abkühlen und Zugeben von Brom gewonnen. Farblose Nadeln aus A. F. 145,5°.

α-o-Nitrophenyl-β-bromnitrostyrol (? *-äthylen?* d. Ref.) B. s. oben. Hellgelbe Krystalle aus Eg. oder Eg. u. A. F. 88°. In Aceton, Bzl., Chlf., h. Eg. und A. sll., in Ä. l., in Lg. unl. Wird durch sd. W. unter B. von *o-Nitrobenzaldehyd* (isoliert als *Aldazin* vom F. 204°), Salpetersäure, salpetriger S., HBr und Nitrobrommethan gespalten. Ist in Alkalien unl. Addiert in Chlf. fast kein Brom. Verbindet sich mit A. beim Kochen etwas schwieriger als die p-Verb.; die alkoh. Fl. scheidet aber auf Zusatz von Natronlauge und Brom ein farbloses *Dibromid*, derbe Krystalle aus Lg. F. 70,5°, ab. — *ω-Nitrostyrol*, $C_6H_5 \cdot CH:CHNO_2$, *p ω-Dinitrostyrol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot NO_2$ u. *ω-Bromstyrol*, $C_6H_5 \cdot CH:CHBr$, vermögen sich nicht mit sd. A. zu verbinden. — Vf. stellt die Litteratur über Addition von Alkohol an Äthylenverbb. zusammen; diese findet nur dann statt, wenn der Äthylenverb. eine zweite Doppelbindung (CO-, tertiäre Nitro- oder Isonitrogruppe oder eine Cyangruppe) benachbart ist; das Äthoxyl geht immer an das von dieser zweiten Doppelbindung entferntere Kohlenstoffatom. Die geringere Neigung des o-Nitro-ω-nitrobromstyrols, A. zu addieren, steht in Analogie zu anderen bei diesen Rkk. beobachteten sterischen Hinderungen. Die auffallende Thatsache, daſs ω-Nitro- und ω-p-Dinitrobromstyrol im Gegensatz zum ω-Nitrobrom-p-nitrostyrol keinen A. zu addieren vermögen, erklärt Vf. dadurch, daſs er annimmt, jene Nitroverbb. enthalten keinen doppelt gebundenen Sauerstoff am Stickstoff, sie sind nicht $R:CH \cdot NO_2$, sondern $R:C\!<\!{}^{O}_{N \cdot OH}$ (O ring-bonded to N) zu formulieren, ihre Alkalisalze dagegen, denen die Formel $R:C:O \cdot OMe$ zukommt, nehmen sofort A. auf (vgl. FRIEDLÄNDER und LAZARUS, LIEBIG's Ann. **229**. 233). Diese Hypothese wird weiterhin durch B. und Verh. der aliphatischen Nitroverbb. begründet. (Wird fortgesetzt.) (J. pr. Chem. [2] **66**. 16—27. 28/6. Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) RASSOW.

August Klages, *Zur Kenntnis der Styrole.* (II. Mitteil.; Fortsetz. von S. 272.) Tertiäre fettaromatische AA., $C_6H_5 \cdot C(R)(R') \cdot OH$, reagieren mit gasförmiger Salzsäure eben so leicht wie die sekundären Carbinole (KLAGES, ALLENDORFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 998; C. **98**. I. 1232). Die entstehenden, wenig beständigen Chloride, $C_6H_5 \cdot C(R)(R') \cdot Cl$, liefern beim Kochen mit Pyridin — wahrscheinlich unter intermediärer B. von Chloriden quartärer Pyridinbasen — (1^1)-alkylierte Styrole, $C_6H_5 \cdot C(R):R'$ oder $C_6H_5 \cdot C(R'):R$. — Nach GRIGNARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1322; C. **1900**. II. 34) lassen sich tertiäre AA. aus äquimol. Mengen von Ketonen und Magnesiumjodalkylen in Ä. erhalten; die hierbei in kleiner Menge auftretenden Styrole werden zum Hauptprod. der Synthese, wenn man auf 1 Mol. Keton je 2 Mol. Jodalkyl und Mg einwirken läſst, und nach dem Abdestillieren des Ä. das Reaktionsgemisch mehrere Stunden auf 100° oder höher erhitzt. Ein Teil der so gewonnenen (1^1)-alkylierten Styrole läſst sich mit Na + A. zu KW-stoffen vom Typus $C_6H_5 \cdot CH(R) \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot CH(R) \cdot CH_2 \cdot R$ reduzieren, die auf anderem Wege nur schwer

zugänglich sind. — Bei dem *Acetomesitylen*, $(CH_3)^{1,3,5}C_6H_2(CO\cdot CH_3)^2$, einem di-o-substituierten Keton, liefs sich die B. tertiärer AA. oder (1[1])-alkylierter Styrole nicht erzielen; mit $MgJ\cdot C_2H_5$ lieferte das Keton in Ä. ein krystallinisches Additionsprod. der Zus. $(CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3 + MgJ\cdot C_2H_5 + (C_2H_5)_2O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot C(CH_3)(O\cdot MgC_2H_5)\cdot J$, welches bei der Behandlung mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure Acetomesitylen zurückbildete. — Das *Acetopseudocumol*, $(CH_3)_3{}^{1,4,5}C_6H_2(COCH_3)^2$, in welchem neben der Ketogruppe nur eine Methylgruppe steht, verhielt sich dagegen n.; es ergab mit 2 Mol. $MgJ\cdot C_2H_5$ ein öliges Additionsprod., das nach fünfstündigem Erhitzen auf 100° zu grofsen Blättern erstarrte und sich mit W. langsam zu *1,4,5-Trimethyl-2-methopropen-(2[1])-ylbenzol*, $(CH_3)_3C_6H_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$, vom Kp. 234° und $D^{15}{}_4$. 0,8992 zers. — Das nach GRIGNARD aus äquimol. Mengen Acetophenon und $MgJ\cdot CH_3$ dargestellte *Dimethylphenylcarbinol*, $(CH_3)_2(C_6H_5)C\cdot OH$, ist, trotz seines konstanten Kp. nie acetophenonfrei. Die anfänglich gehegte Vermutung, dafs dem n. Additionsprod. $(CH_3)_2(C_6H_5)C\cdot O\cdot MgJ + (C_2H_5)_2O$ das isomere Salz $(CH_3)(C_6H_5)C(J)O\cdot Mg\cdot CH_3$, beigemengt sein dürfte, erwies sich nicht als zutreffend, denn das reine krystallin. Prod. gab bei der Zerlegung weder Acetophenon, noch Methan. Wurde die Umsetzung bei höherer Temperatur durchgeführt, so zerfiel der tertiäre A. in Methylvinylbenzol und W. Reines Dimethylphenylcarbinol gewinnt man am leichtesten durch Verwendung von 2 Mol. $MgJ\cdot CH_3$, auf 1 Mol. Acetophenon: 5 g Magnesiumspäne (aus der Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen b. Bremen) wurden mit einer Lsg. von 32 g Jodmethyl im doppelten Vol. trocknen Ä. übergossen; sobald alles Metall gel. war, wurden unter Kühlung 12 g Acetophenon in kleinen Portionen hinzugefügt und das Prod. nach zweistündigem Stehen mit Eiswasser zers. Ausbeute 10 g. Viskoses Öl; Kp_{13}. 93—94°; Kp_{760}. 202°; $D^{18,5}{}_4$. 0,9724; riecht genau wie Acetophenon. — Als das bei 0° mit HCl-Gas gesättigte Carbinol nach fünfstündigem Stehen in Eiswasser gegossen wurde, schied sich *(1[1])-Chlorisopropylbenzol*, $C_6H_5\cdot CCl(CH_3)_2$, als dünnfl. Öl ab, das sich beim Erwärmen unter HCl-Abspaltung zers. und beim Kochen mit Pyridin glatt (1[1])-Methylvinylbenzol (vergl. weiter unten) ergab. — Das *(1[1])-Jodisopropylbenzol*, $C_6H_5\cdot CJ(CH_3)_2$, aus Dimethylphenylcarbinol und Eg.-HJ, schied sich beim Eingiefsen der Lsg. in W. als leicht zers., dunkles, schweres Öl ab; bei der Reduktion der Eg.-HJ-Lsg. mit Zinkstaub, dem Übersättigen mit Natronlauge und Übertreiben mit Dampf ging in geringer Menge ein cumolartig riechendes Öl über, und zurückblieb ein KW-stoff $C_{18}H_{22}$. Glänzende Nadeln aus A.; F. 119—120°, gegen $KMnO_4$ und Bromwasser beständig. Da diese Substanz mit dem von WALLACH (C. **99**. II. 1047) aus Phenylisobuttersäure erhaltenen symm. Tetramethyldiphenyläthan, $(CH_3)_2(C_6H_5)C\cdot C(C_6H_5)(CH_3)_2$, vom F. 55—56° nicht identisch ist, so liegt in ihr vielleicht das *1,2-Dimethyl-1,2-diphenylcyklobutan*, $(C_6H_5)(CH_3)C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(CH_3)}{CH_2\text{---}CH_2}}{>}$, vor. — In ganz ähnlicher Weise reagiert das *(1[1])-Jodäthylbenzol*, $C_6H_5\cdot CHJ\cdot CH_3$, (aus Methylphenylcarbinol + Eg.-HJ), ein zers. Öl von sehr aggressivem Geruch, mit Zinkstaub. Neben kleinen Mengen Styrol ergab es das *symm. Dimethyldiphenyläthan*, $(CH_3)(C_6H_5)CH\cdot CH(C_6H_5)(CH_3)$, (Bläulich glänzende Blättchen aus A.; F. 126°), welches sich identisch erwies mit dem von MORITZ u. WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 434; C. **99**. I. 835) aus Äthylbenzol und K-Persulfat bereiteten Dimethyldibenzyl.

Durch Erwärmen von 8 g Dimethylphenylcarbinol mit 50 g sirupöser Phosphorsäure auf 120° entstand, neben kleineren Mengen des monomolekularen KW-stoffes, das *dimolekulare Methylvinylbenzol*, $C_6H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$(?), als geruchloses viskoses Öl; Kp. 302° (F. i. D.); nicht flüchtig mit Wasserdampf; addiert Brom, entfärbt $KMnO_4$ langsam; wird von Na + A. nicht zu Cumol reduziert. — Erhitzt man das Rk.-Prod. aus 1 Mol. Acetophenon und 2 Mol. $MgJ\cdot CH_3$ nach dem Abdestillieren des Ä. 6 Stunden auf 100°, zers. mit Eiswasser + verd. Schwefel-

säure und äthert aus, so erhält man ausschließlich das monomolekulare *Metho(1¹)-vinylbenzol*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH_2$. Das $MgJ \cdot CH_3$ hat hier ausschließlich als wasserabspaltendes Mittel gewirkt, denn beim Erhitzen des reinen Carbinols, welches selbst beim Destillieren (202°) nicht merklich verändert wird, mit $MgJ \cdot CH_3$ auf 100° entstand der gleiche KW-stoff. Ausbeute: 5—6 g aus 10 g Acetophenon. Dünnfl., etwas stechend riechendes Öl, das sich nur sehr langsam polymerisiert; Kp. 162°; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg.; ist identisch mit dem von TIFFENEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 845; C. **1902**. I. 1161) aus Dimethylphenylcarbinol mittels wasserfreier Oxalsäure gewonnenen Methoäthenylbenzol. — Addiert Brom leicht zu dem *Dibromid*, $C_9H_{10}Br_2$; die Augen stark reizendes Öl; Kp_{15}. 140°. — Im Gegensatz zum Vinylbenzol, läßt sich das (1¹)-Methylvinylbenzol mit Na + A. leicht reduzieren, u. zwar zu *Cumol*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$. Letzteres bildet sich, neben etwa der gleichen Menge hochsd. Körper, auch bei der Reduktion des *Propenylbenzols*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_3$, während das *Isobutenylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3)_2$, von Na + A. nicht angegriffen wird. — Das Verh. der einzelnen Styrole gegen Brom ist wenig charakteristisch, da auch viele gesättigte KW-stoffe Brom infolge B. von Substitutionsprodd. leicht entfärben. Schichtet man auf eine Lsg. von Brom in Tetrachlorkohlenstoff (1,6 : 100) 2—3 Tropfen KW-stoff, so bildet sich beim Äthylbenzol, m-Xylol, Pseudocumol, p-Cymol, m-Butyltoluol, Cumol und Heptylbenzol bereits nach 15—20 Sekunden, beim Toluol nach 1 Minute ein farbloser Ring, während beim Bzl. selbst nach einer Stunde keine Entfärbung eintritt. — Die relative Beständigkeit der Styrole gegen $KMnO_4$ läßt sich vergleichen, wenn man einen Tropfen des KW-stoffes in 10 ccm A. l. und 2 ccm einer wss. $KMnO_4$-Lsg. (1 : 500) hinzufügt; während der A. allein die $KMnO_4$-Lsg. erst nach etwa 5 Minuten entfärbt, tritt die Oxydation beim Methylvinylbenzol bereits nach 5 Sekunden, beim Methopropenylbenzol nach 15 Sekunden, beim Methobutenylbenzol nach 18 Sekunden ein etc. — Das *Metho-(1¹)-propen-(1¹)-ylbenzol*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_3$, wurde durch Zufügen von 12 g Acetophenon zu einer gekühlten Auflösung von 5 g Mg und 30 g Jodäthyl in 30 ccm trocknem Ä., Abdestillieren des Ä. nach ½-stündigem Stehen, fünfstündiges Erwärmen des Rückstandes auf 100° und Zerlegen der entstandenen Krystallm. mit Eiswasser + etwas Schwefelsäure dargestellt; dünnfl., angenehm riechendes Öl; Kp. 191—193° (F. i. D.); D^{15}_4. 0,9221; giebt mit Brom ein öliges Dibromid; bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in verd. Schwefelsäure entsteht Acetophenon, die Reduktion mit Na + A. ergiebt *sek. Butylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, vom Kp. 172—173°. — Aus Jodbenzol und Acetylchlorid ließen sich nach SCHWEITZER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 551) 75 % *p-Jodacetophenon*, $C_6H_4J \cdot COCH_3$, erhalten; F. 85°; Kp_{10}. 153°. — Zur Überführung in *Metho-(1¹)-propen-(1¹)-yl-4-jodbenzol*, $C_6H_4J \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_3$, wurden 5 g Mg in 32 g Jodäthyl und 30 ccm Ä. gel., 23 g p-Jodacetophenon, gel. in 20 g Bzl., hinzugefügt, der sich abscheidende Salzbrei 5 Stunden auf 100° erwärmt und dann mit Eis zers. Glänzende Blättchen; F. 45—46°; Kp_{22}. 155° (F. i. D.); ll. in Ä., A., Bzl., Lg.; wird von $KMnO_4$ in saurer Lsg. zu p-Jodacetophenon oxydiert; die Reduktion mit Na + Methyl- oder Äthylalkohol verlief nicht glatt; neben unverändertem KW-stoff wurden sek. Butylbenzol und ein jodhaltiges Öl, wohl p-Jodbutylbenzol, gewonnen. — Analog wurde aus *n*-Propyljodid und Mg in Ä. das Magnesiumjodpropyl dargestellt und dieses mit Acetophenon in das *Metho-(1¹)-butylol-(1¹)-benzol*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, übergeführt; viskoses Öl; Kp_{14}. 112 bis 113°; Kp_{760}. 216°; $D^{21,5}_4$. 0,9723. — Aus diesem entstand bei der Einw. von HCl-Gas das *(1¹)-Chlormetho-(1¹)-butylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot C_3H_7$, ein cymolartig riechendes, beim Erwärmen Salzsäure abspaltendes Öl. — Durch Kochen mit der fünffachen Menge Pyridin ging die Chlorverb. recht glatt in *Metho-(1¹)-buten-(1¹)-ylbenzol*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot C_2H_5$, über; dünnfl., stark lichtbrechendes Öl von fruchtartigem Geruch; Kp_{16}. 89—90° (F. i. D.); Kp_{760}. 199°; $D^{21,2}_4$. 0,8976; wird von $KMnO_4$ in

saurer Lsg. zu Acetophenon oxydiert, von Na + A. zu dem *Amylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$, (Kp. 191°), reduziert. — *Dimetho-$(1^1,1^4)$-penten-(1^1)-ylbenzol*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, durch Erhitzen von 1 Mol. Acetophenon mit 2 Mol. $MgJ \cdot C_5H_{11}$ auf 100° erhalten; lichtbrechende, ölige Fl. von fuselartigem Geruch; Kp_{20}. 121°; $D^{15}{}_4$. 0,8814; Brom wirkt addierend und dann sehr schnell substituierend ein; gegen $KMnO_4$ in A. ist der KW-stoff etwa 1 Minute beständig; bei der Oxydation in saurer Lsg. entstehen Acetophenon und Valeriansäure; Na + A. reduziert zum *Dimetho-$(1^1,1^4)$-pentylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, einem dünnfl., cymolartig riechenden Öl vom Kp. 223° und der $D^{15}{}_4$. 0,8696. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2633—46. 26/7. [9/7.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

August Klages, *Synthese arylierter Äthylenbenzole*. Die KW-stoffe C_nH_{2n-16} lassen sich aus den Chloriden der Carbinole $(C_6H_5)(Ar)(R)C \cdot OH$ durch Kochen mit Pyridin oder aus den Carbinolen direkt durch Erhitzen mit Magnesiumjodalkylen gewinnen (vgl. das voranstehende Ref.). Vom Na + A. werden sie glatt zu KW-stoffen C_nH_{2n-14} reduziert. — Zur Darst. von *Diphenylmethylcarbinol*, $(C_6H_5)_2(CH_3)C \cdot OH$, l. man 5 g Mg in 30 g Jodmethyl + 50 ccm Ä., fügt 10 g Benzophenon, gel. in 10 g Bzl., hinzu u. zerlegt den sich abscheidenden Salzbrei mit Eiswasser + verd. Schwefelsäure. Glasharte, derbe Prismen aus Ä.; F. 81°; ll. in A., Bzl., schwerer in Lg. — Zur Umwandlung in *asymmetrisches Diphenyläthylen*, $(C_6H_5)_2C:CH_2$, kann man die Verb. des Carbinols mit $MgJ \cdot CH_3$ längere Zeit auf 100° erhitzen oder aber das mit HCl entstehende Chlorid mit 4 Tln. Pyridin erwärmen. Lichtbrechendes Öl von schwachem Geruch; Kp_{24}. 164°; D_4^{25}. 1,0253. Wird von Na + A. leicht zum *asymmetrischen Diphenyläthan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$, reduziert; lichtbrechendes Öl; Kp_{22}. 148° (F. i. D.); D_4^{25}. 0,9877; die im BEILSTEIN II, 231, erwähnte blaue Fluoreszenz zeigte das so gewonnene Präparat nicht. — Auch das *symmetrische Diphenyläthylen* (*Stilben*), $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, läßt sich mit Na + A. glatt, u. zwar zu *Dibenzyl*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, reduzieren. — Behufs Gewinnung von *1,1-Diphenylpropen-(1)*, $(C_6H_5)_2C:CH \cdot CH_3$, wurden 5 g Mg in 32 g Jodäthyl + 50 ccm Ä. gel., 18 g Benzophenon hinzugegeben und der unter lebhafter Rk. entstandene Krystallkuchen noch 5 Stdn. auf 100° erwärmt. Die Ausbeute an KW-stoff ist quantitativ. Krystalle aus A.; F. 52°; Kp_{28}. 169—170° (F. i. D.); ll. in A., Bzl., PAe. — Wird von Na + A. zu *1,1-Diphenylpropan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, reduziert; lichtbrechendes Öl von schwachem Geruch; Kp_{20}. 153—154°; D_4^{23}. 0,9751. — Als 18 g Desoxybenzoin, gel. in 18 g Bzl., langsam zu einer Lsg. von 5 g Mg in 30 g CH_3J + 30 g Ä. hinzugefügt wurden, ergaben sich, nach Abdestillieren des Ä. u. 6-stündigem Erhitzen des Rückstandes auf 100°, 16 g *1,2-Diphenylpropen-(1)* (*Methylstilben*), $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_5$. Glänzende Tafeln oder Blättchen aus A.; F. 82—83°; Kp_{26}. 183°; ll. in A., Bzl., Ä., schwerer in Lg.; die Lsg. in konz. Schwefelsäure erscheint im auffallenden Licht weinrot, im durchfallenden Licht gelbrot; $KMnO_4$ in saurer Lsg. oxydiert zu Benzoësäure, Chromsäure in Eg. zu Acetophenon u. Benzoësäure. — Die Reduktion mit Na + A. führte glatt zum *1,2-Diphenylpropan* (*Methyldibenzyl*), $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; dünnfl. Öl von schwachem Geruch; Kp_{23}. 166—167°; D_4^{23}. 0,9824. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2646—49. 26/7. [10/7.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

August Klages, *Über das Phenylbutadiën* (vgl. auch das folgende Ref.). Durch trockene Dest. der Cinnamenylakrylsäure (Cinnamylidenessigsäure) $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot COOH$, vom F. 165° mit Ba-Hydroxyd hat DOEBNER (S. 186) ein Phenylbutadiën, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH_2$, vom F. 22° u. Kp_{10}. 120—122° gewonnen; andererseits haben LIEBERMANN u. RIIBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2400; C. **1900**. II. 858) aus der stereoisomeren Allocinnamylidenessigsäure ein fl. Phenylbutadiën erhalten, dessen Tetrabromid nach ihnen bei 142° schm. — Einen mit letzterem identischen KW-stoff

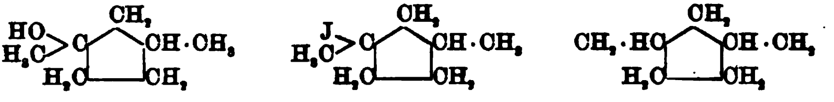
stellte der Vf. nach den in den beiden voranstehenden Reff. beschriebenen Methoden wie folgt dar: 5 g Mg werden in 32 g Jodmethyl + 50 g Ä. gel. u. unter Eiskühlung eine Lösung von 26 g Zimmtaldehyd im doppelten Volum Ä. hinzugefügt. Als der ausgeschiedene Krystallbrei nach 1 Stde. mit Eis zers. wurde, ergab sich das *Methylstyrylcarbinol* [*Buten-(1*[1]*)-ylol-(1*[3]*)-benzol*], $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, als viskoses Öl von eigenartigem Geruch; Kp_{21}. 144°; D_4^{22}. 1,0134. — Das Phenylurethan, $C_{17}H_{17}O_2N$, bildete sich bei mehrtägigem Stehen einer mit Phenylisocyanat versetzten Lg.-Lsg. des Carbinols; verfilzte Nadeln aus verd. A.; F. 94—95°; ll. in A., Bzl., Ä., schwerer in Lg. — *(1*[3]*)-Chlorbuten-(1*[1]*)-ylbenzol*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CHCl\cdot CH_3$, entstand beim Einleiten von HCl-Gas in eine auf 0° abgekühlte, mit etwas wasserfreiem Glaubersalz versetzte, äther. Lsg. des Carbinols; es ist ein gelbliches, sich beim Erhitzen zers. Öl. — Völlig wasserfrei mit der 5-fachen Menge Pyridin gekocht, ergiebt es zu 40% *1-Phenylbutadiën-(1,3)*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH_2$, als dünnfl., charakteristisch riechendes Öl von aufserordentlich starkem Lichtbrechungsvermögen. Kp_{18}. 94—96°; polymerisiert sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck; flüchtig mit Wasserdampf; die Dämpfe riechen stechend; verwandelt sich an der Luft in einen farblosen Balsam; nimmt bei der Reduktion mit Na + A. nur 2H-Atome auf; das *Dibromid*, $C_{10}H_{12}Br_2$, des so entstehenden *Buten-(1*[2]*)-ylbenzols*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$, ist ölig. — *Tetrabromid des Phenylbutadiëns*, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. Glänzende Blättchen aus Eg.; F. 146°. — Als 5 g Mg in 32 g Jodmethyl + 50 g Ä. gel., eine äth. Lsg. von 15 g Benzylidenaceton hinzugefügt u. das Prod nach ½ Stde. mit Eiswasser + etwas Schwefelsäure zerlegt wurde, hatte sich direkt *1-Phenyl-3-methylbutadiën-(1,3)*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH_2$, gebildet, welches dem niederen Homologen im Geruch und Lichtbrechungsvermögen sehr ähnlich ist; Kp_{27}. 124°; D_4^{22}. 0,9423. Wird von Na + A. zu einem noch ungesättigten, dünnfl., intensiv nach Cymol riechenden KW-stoff vom Kp. 205° reduziert, der wahrscheinlich ein *Amenylbenzol* der Formel $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH_2$ ist, und dessen *Dibromid*, $C_{11}H_{14}Br_2$ (glänzende Blättchen aus Eg.) bei 65—66° schm. — *1-Phenyl-3-methylpentadiën-(1,3)*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$, aus Benzylidenaceton u. Magnesiumjodäthylat herstellbar, ist ein lichtbrechendes, terpineolartig riechendes Öl, das an der Luft verharzt; Kp_{21}. 132—133° (F. i. D.); D_4^{22}. 0,9523. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2649—52. 26/7. [10/7.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

C. Liebermann und **C. N. Riiber**, *Über Allophenylbutadiën* (vergl. das voranstehende Ref.). Zur Darst. von *Allo-1-phenylbutadiën-(1:3)* (vgl. Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2400; C. **1900**. II. 858) erhitzt man am besten 100 g *gelbe Cinnamylidenmalonsäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1441) mit 60 g Chinolin auf 180°, nimmt die Schmelze in Ä. auf, behandelt die äth. Lsg. mit verd. Salzsäure, dann mit Pottasche, entwässert sie, dampft den Ä. fort u. fraktioniert mehrfach im Vakuum. Die Ausbeute an KW-stoff beträgt dann 25% der Theorie. Styrolartig riechende, bei +4,5° schm. M.; Kp_{20}. 95°; D^{20}_4. 0,9286; unl. in W., sonst ll.; verharzt allmählich an der Luft; reduziert $KMnO_4$; liefert beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr *Naphtalin*. Polymerisiert sich bei dreistündigem Erhitzen auf 250° zu *Bisdiphenylbutadiën*, $C_{20}H_{20}$. Dickflüssiges, farb- und geruchloses Öl; Kp_{17}. 221°; D^{20}_4. 1,0325; n_D^{20} = 1,6016; Mol.-Refrakt. 86,40; entfärbt $KMnO_4$ u. Brom in CS_2. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2696—98. 26/7. [16/7.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

N. Zelinsky, *Über optisch aktive, gesättigte, cyklische Kohlenwasserstoffe (aktive Naphtene).* Die den vom Vf. vor kurzem (S. 443) beschriebenen alkylierten Cyklopentenen u. -hexenen entsprechenden Naphtene C_nH_{2n} wurden durch Umwandlung der zugehörigen Carbinole in die Jodide mittels HJ der D. 1,96 bei gewöhnlicher Temperatur und Reduktion der Jodide in bei 0° mit HJ gesättigtem Eg. mittels

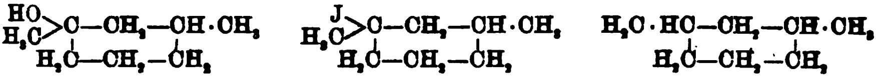
Zinkstaub gewonnen. — So lieferte das *Dimethyl-1,3-cyklopentanol-3* (I.; Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3950; C. **1902**. I. 115) ein linksdrehendes *Dimethyl-1,3-jod-3-cyklopentan* (II.) [α_D = —2° 39′ (l = 0,25 dcm)], aus welchem das *rechtsdrehende Dimethyl-1,3-cyklopentan* (III.) hervorging. Kp_{755}. 90,5—91°; D^{18}_{4}. 0,7497; n_D^{18} =

I. II. III.



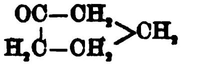
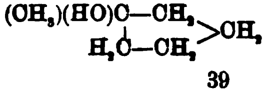
1,4110; Mol.-Refrakt. 32,46; $[\alpha]_D$ = +1,78°; wird von konz. Salpetersäure heftig angegriffen. — Die schon von Zelinsky u. Rudsky (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 405) beschriebene inaktive Form dieses KW-stoffs wurde nochmals aus größeren Mengen Dimethyladipinsäure dargestellt, wobei der Vf. das Jodid jetzt nach seiner Zinkpalladiummethode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3203; C. **99**. I. 410) reduzierte. Der KW-stoff besaß die Konstanten: Kp_{761}. 91—91,5° (korr.); D^{24}_{4}. 0,7410; n_D^{24} = 1,4066; Mol.-Refrakt. 32,45. — Das analog dargestellte *aktive Methyl-1-äthyl-3-cyklopentan*, C_8H_{16}, ist gegen Salpetersäure ebenfalls sehr empfindlich; Kp_{758}. 120,5—121°; D^{16}_{4}. 0,7669; n_D^{16} = 1,4214; Mol.-Refrakt. 37,06; $[\alpha]_D$ = +4,34°. — Das *Dimethyl-1,3-cyklohexanol-3* (IV.; Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2880; C. **1901**. II. 988) ließ sich bei der Verarbeitung größerer Mengen in zwei Fraktionen scheiden: Der unter 14 mm Druck bei 66—68° sd. Anteil blieb flüssig, während das bei 68—69° Übergehende erstarrte. Äußerst weiche, büschelige Nädelchen aus PAe.; F. 71—72°; leicht flüchtig; riecht erfrischend; $[\alpha]_D$ = +7° 15′; ist stereoisomer mit dem l. c. beschriebenen, gleichfalls aktiven, flüssigen A. — *Dimethyl-1,3-jod-3-cyklohexan* (V.). Kp_{16}. 83,5—84,5° fast ohne Zers.; $[\alpha]_D$ = +3° 3′ (l = 0,25 dcm). — *Aktives Dimethyl-1,3-cyklohexan* (VI.). Kp_{759}. 119,5—120°; D^{26}_{4}. 0,7661; n_D^{26} = 1,4218; Mol.-

IV. V. VI.



Refrakt. 37,13; $[\alpha]_D$ = 0° 8′ (l = 0.25 dcm). — *Methyl-1-äthyl-3-brom-3-cyklohexan*, $C_9H_{17}Br$. Kp_{20}. 90—92°; D^{18}_{4}. 1,1828; $[\alpha]_D$ = +1° 2′ (l = 0,25 dcm). — *Methyl-1-äthyl-3-cyklohexan*, C_9H_{18}. Kp_{748}. 148—149° (korr.); D^{17}_{4}. 0,7896; n_D^{17} = 1,4353; Mol.-Refrakt. 41,66; $[\alpha]_D$ = —2,9°. — Aus den obigen Daten geht hervor, daß die optische Aktivität bei dem Ersatz einer Methyl- durch eine Äthylgruppe, unter gleichzeitigem Wechsel des Drehungszeichens, an Größe zunimmt, und daß sich allgemein das Drehungsvermögen cyklischer KW-stoffe beim Übergang ungesättigter in gesättigte Formen stark vermindert. — Beim sterischen Aufbau der Formeln der oben beschriebenen Naphtene erkennt man, daß beim Dimethyl-1,3-cyklopentan und -hexan nur solche Formen optisch aktiv sein können, deren Alkylgruppen sich in *cis-trans*-Stellung zu einander befinden. Die Methyläthylderivate sind dagegen jedes für sich in je zwei enantiomorphen Formen möglich, in welchen die Asymmetrie der beiden C-Atome 1 und 3 durch einander bedingt ist. Hier handelt es sich also um „relativ asymmetrische Verbb." im Sinne Baeyer's. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2677—82. 26/7. [4/7.] Lab. f. organ. u. analyt. Chemie d. Univ. Moskau.) Stelzner.

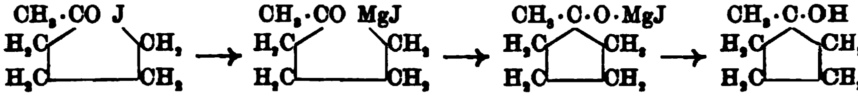
N. Zelinsky u. **S. Namjetkin**, *Über die Synthese von Methyl-1-cyklopentanol-1*. Aus einer äth. Lsg. von 14,2 g Jodmethyl und 2,4 g Mg schieden sich nach Zusatz von 8,4 g Cyklopentanon (I.) die magnesiumorganischen Reaktionsprodd. in krystallin.

I.  II. 

Form ab; bei der Zerlegung mit Eiswasser ergaben dieselben 7 g *Methyl-1-cyklopentanol-1* (II.); F. 35—37°; Kp$_{100}$. 82°; Kp$_{757}$. 135°; sublimiert in dünnen Nadeln; ll.; riecht erfrischend pilzartig (vgl. das folgende Ref.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2683. 26/7. [4/7.] Lab. f. organ. u. analyt. Chemie d. Univ. Moskau.) STELZNER.

N. Zelinsky u. **A. Moser**, *Über Ringschliefsung mittels magnesiumorganischer Verbindungen. — Eine Totalsynthese des Methylcyklopentans.* Das im voranstehenden Ref. beschriebene 1-Methylcyklopentanol-1 liefs sich nach folgendem Schema auch aus δ-Aceto-n-butyljodid gewinnen:

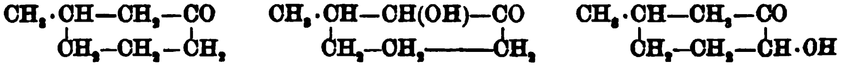
I. II. III. IV.



Das Carbinol wurde dann in das Jodid übergeführt und dieses zu Methylcyklopentan reduziert. — Für die Darst. des *δ-Aceto-n-butylalkohols*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$, nach LIPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 3280; LIEBIG's Ann. **289**. 182) empfiehlt es sich, auf 1 Mol. Trimethylenbromid 2 Mol. Acetessigester einwirken zu lassen. — Behufs Umwandlung in *δ-Aceto-n-butyljodid* (I.) wurde der A. mit dem vierfachen Volumen HJ der D. 1,96 im Rohr 1 Stde. auf 70° erhitzt; schwach rot gefärbte Fl. von fruchtessenzähnlichem Geruch; Kp$_{14}$. 117°; D_4^{28}. 1,5838; fast unl. in W. — 58 g Jodid wurden in dem dreifachen Volumen schwach erwärmtem Ä. allmählich mit 6,1 g Mg in Rk. gebracht, die magnesiumorganischen Verbb. mit Eiswasser + etwas Essigsäure zerlegt, das abgeschiedene Carbinol mit verd. $KMnO_4$-Lsg. geschüttelt, mit Wasserdampf destilliert und dann fraktioniert. Das so gewonnene *Methyl-1-cyklopentanol-1* (IV.) besafs folgende Eigenschaften: Nadeln; Kp$_{757}$. 135°; $D_4^{18,5}$. 0,9044; $n_D^{18,5}$ = 1,4429; Mol.-Refrakt. 29,32. — 3,5 g Carbinol wurden mit dem vierfachen Volumen konz. HJ 10 Min. bei Zimmertemperatur behandelt, das entstandene Jodid (5 g) in mit HJ gesättigtem Eg. gel. und unter Abkühlung allmählich 5 g Zinkstaub eingetragen. Es entstanden so 1,8 g *Methylpentamethylen*, $C_5H_9\cdot CH_3$; Kp$_{743}$. 71°; $D_4^{18,5}$. 0,7488; $n_D^{18,5}$ = 1,4096. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2684—86. 26/7. [4/7.] Lab. f. organ. u. analyt. Chem. d. Univ. Moskau.) STELZNER.

N. Zelinsky u. **M. Roschdestwensky**, *Über eine Methylcyklohexanose.* Bei der Einw. von Brom auf *1-Methylcyklohexanon-(3)* (I.) bildet sich, neben einem fl., die Augen heftig angreifenden Bromid (Kp$_{18}$. 102—103°), *1-Methyl-2-(oder -4-)bromcyklohexanon-(3)*, $C_7H_{11}OBr$. Krystalle aus PAe.; F. 83—85°; Kp$_{13}$. 106—107°; $[\alpha]_D$ (in Toluol) = —47,9°. — Durch Eintragen in konz. wss. Kalilauge wandelt sich die feste Bromverb. in eine Methylcyklohexanose, das *1-Methylcyklohexanol-(2-)(oder -4-)on-(3)* (II. oder III.) um. Kp$_{12}$. 85—86°; D_4^{19}. 1,0399; n_D^{19} = 1,4657; Mol.-Refrakt.

I. II. III.



34,10; $[\alpha]_D$ = +21,6°; reduziert FEHLING'sche Fl. und Ag-Nitratlsg. schon in der Kälte; färbt sich mit $FeCl_3$ rotviolett. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2695—96. 26/7. [9/7.] Lab. f. organ. u. analyt. Chem. d. Univ. Moskau.) STELZNER.

N. Zelinsky, *Über eine direkte Synthese hexahydroaromatischer und überhaupt cyklischer Polymethylencarbonsäuren.* Gleich HOUBEN u. KESSELKAUL (S. 434) ist der Vf. auf den Gedanken gekommen, bei der WANKLYN'schen Rk. das Zink durch das energischer wirkende Magnesium zu ersetzen, d. h. Carbonsäuren durch Einw.

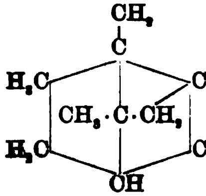
von CO_2 auf Alkylmagnesiumjodide zu synthetisieren. Diese von GRIGNARD (Ann. Chim. Phys. [7] **24**. 455) schon zur Darst. der Isovalerian- u. Isocapronsäure verwertete Methode liefs sich ohne Schwierigkeit auf die Halogenderivate der hydroaromatischen u. überhaupt der cyklischen KW-stoffe übertragen (vgl. auch S. 581). Die Ausbeute betrug meist gegen 40°/₀ der Theorie. — Zur Synthese der *Hexahydrobenzoësäure (Cyklohexancarbonsäure)*, $C_6H_{11}\cdot COOH$, wurden 21 g *Jodcyklohexan*, $C_6H_{11}J$ (Kp_{10}. 68—69°; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2801; C. **1901**. II. 985) und 2,4 g Mg in Ä. gel., ein ziemlich kräftiger CO_2-Strom 10 Min. eingeleitet, die abgeschiedenen magnesiumorganischen Verbb. mit Eiswasser zers., die äther. Schicht, welche die als Nebenprodd. aus 2 Mol. Jodcyklohexan und 1 Mol. Mg entstandenen, hochmolekularen, dicyklischen KW-stoffe enthält, abgehoben und die wss.-alkal. Schicht, in welcher das Mg-Salz der Hexahydrobenzoësäure gel. ist, mit Schwefelsäure gefällt. Ausbeute: 4,5 g. Glasartige, durchsichtige Plättchen, bezw. bei langsamer Krystallisation vierseitige, zugespitzte Prismen; F. 30,5—31°; Kp_{14}. 121°; D_4^{22}. 1,0344; n_D^{22} = 1,4599; Mol.-Refrakt. 33,90. — Analog liefs sich aus *1-Methyl-3-jodcyklohexan*, $CH_3\cdot C_6H_{10}J$ (Kp_{14}. 83—84°; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1534; C. **97**. II. 700) die *1-Methylcyklohexan-3-carbonsäure* (*Hexahydro-m-toluylsäure*), $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot COOH$, synthetisieren; Kp_{15}. 134°; $D_4^{18,5}$. 0,9993; $n_D^{18,5}$. = 1,4572; Mol.-Refrakt. 38,71. — Ca-Salz. Nadeln. — Das grünlichblaue Cu-Salz ist in W. unl. — Amid, $C_8H_{15}ON$. Glänzende Blättchen aus stark verd. A.; F. 155—156°. — Bei der entsprechenden Synthese der *1,3-Dimethylcyklohexan-5-carbonsäure* (*Hexahydro-m-xylolcarbonsäure*, $(CH_3)_2C_6H_9\cdot COOH$, aus dem *1,3-Dimethyl-5-jodcyklohexan*, $(CH_3)_2C_6H_9J$ (Kp_{14}. 92°) mufste die Einw. des Mg auf die Jodverb. durch Hinzufügen eines Kryställchens Jod angeregt werden; die Rk. verlief dann sehr schnell, ergab aber eine etwas geringere Ausbeute. — Die Hexahydro-m-xylolcarbonsäure besafs folgende Konstanten: Kp_{15}. 139°; D_4^{20}. 0,9785; n_D^{20} = 1,4577; Mol.-Refrakt. 43,48. — Amid, $C_9H_{17}ON$. Krystalle aus wss. A.; F. 153,5—154,5°. — Aus dem optischaktiven *1-Methyl-3-jodcyklopentan*, $CH_3\cdot C_5H_8J$ (Kp_{37}. 78—80°; vgl. S. 443), wurde eine gleichfalls aktive *1-Methylcyklopentan-3-carbonsäure*, $CH_3\cdot C_5H_8\cdot COOH$, erhalten; Kp_{15}. 115—116°; D_4^{22}. 1,006; n_D^{22} = 1,4480; Mol.-Refrakt. 34,09; $[\alpha]_D$ = —5,89°; besitzt den scharfen, charakteristischen Geruch der Fettsäuren. — Chlorid. Kp. 173—175°. — Amid, $C_7H_{13}ON$. Prismen aus verd. A.; F. 149—150°. — Durch Erhitzen mit dem fünffachen Volumen HBr auf 100° ging das Suberol in *Bromcykloheptan*, $C_7H_{13}Br$, über; Kp_{19}. 75°; D_4^{22}. 1,2887; n_D^{22} = 1,4996; Mol.-Refrakt. 40,36. — Bei der Behandlung von 25 g dieser Bromverb. mit 3,4 g Mg u. CO_2 ergaben sich 8 g *Cykloheptancarbonsäure*, $C_7H_{13}\cdot COOH$, die sich als identisch erwies mit der von BUCHNER u. JACOBI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2008. 2244; C. **98**. II. 752. 753) aus Suberencarbonsäure und Isophenylessigsäure, sowie mit der von EINHORN und WILLSTÄTTER (LIEBIG's Ann. **280**. 140) aus der sog. Methylendihydrobenzoësäure gewonnenen S. Kp_{13}. 139°; D_4^{17}. 1,0354; n_D^{17} = 1,4710; Mol.-Refrakt. 38,37. — Ba-Salz. Nädelchen. — Ca-Salz. In h. W. ll. Nadeln. — Amid. Kleine Prismen aus verd. A.; F. 193—194°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2687—92. 26/7. [9/7.] Lab. f. organ. u. analyt. Chem. d. Univ. Moskau.) STELZNER.

F. D. **Dodge**, *Die Konstitution des Camphens*. Gegen die BREDT'sche Camphenformel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3056) sind von SEMMLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3421; C. **1901**. I. 181) und anderen begründete Bedenken erhoben worden, ohne dafs bisher ein anderer befriedigender Vorschlag für die Formulierung des Camphens gemacht worden wäre.

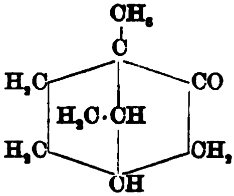
Vf. fand, dafs sich Pinen und Camphen bei der BERTRAM- u. WALBAUM'schen Essigsäurerk. (J. pr. Chem. **49**. 1; C. **94**. I. 384) deutlich von Limonen, Terpinolen und Terpinen verschieden verhalten. Nur erstere liefern Essigsäureadditionsprodd.

(Terpineolacetat, bezw. Isobornylacetat) in gröfserer Ausbeute. Pinen ist das einzige ungesättigte Terpen, das die Essigsäurerk. giebt. Beim Pinen bleibt jedoch die doppelte Bindung ebenfalls unberührt, denn unter Öffnung des 4-Ringes findet die Bildung des Terpineolacetates statt. Vf. schliefst daraus, dafs im Camphen überhaupt keine doppelte Bindung, sondern ebenfalls ein 4-Ring vorhanden ist (die Annahme eines 3-Ringes führt zu einer unwahrscheinlichen Formel). Auf Grund dieser Annahme und unter Berücksichtigung der nahen Beziehungen des Camphens zum Isoborneol und Campher stellt Vf. die Formel I. für das Camphen auf. Während beim Pinen das Öffnen des 4-Ringes den Übergang in stabilere Formen bedingt, aus denen das Pinenmolekül nicht zurückverwandelt werden kann, werden beim Camphen nach dem Öffnen des 4-Ringes die denselben bildenden Atome durch den beständigen 5- und 6-Ring in ihrer Stellung gehalten, so dafs der 4-Ring nach Belieben geöffnet und geschlossen werden kann, d. h. Camphen kann in Isoborneol und Isoborneol in Camphen übergeführt werden. Die gröfsere Reaktionsfähigkeit des Isoborneols gegenüber dem Borneol kann leicht durch die Annahme erklärt werden, dafs Isoborneol die cis-Modifikation darstellt, und sich deshalb die OH-Gruppe in Nachbarschaft der reagierenden CH_3-Gruppe befindet. Dies ist beim Borneol, der trans-Modifikation, nicht der Fall. In gleicher Weise erklären sich die Verschiedenheiten der cis-Chloride (Isobornylchlorid, Camphenhydrochlorid) und trans-Chloride (Bornylchlorid, Pinylchlorid). Mittels der neuen Formel läfst sich in befriedigender Weise die B. der verschiedenen Oxydationsprodd. des Camphens (Camphersäure, Apocamphersäure, Campholensäure, Camphenilon etc.) erklären. Dem Camphenilon wäre die Formel II. zuzuschreiben. Die von Jagelki (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1498; C. **99**. II. 207) aufgestellte Camphenilonformel ist unwahrscheinlich, weil dieselbe einen oxydierten 4-Ring enthält, dessen Unbeständigkeit bekannt ist, und weil die aus derselben abgeleiteten Formeln der Dihydrocamphenylsäure und des Camphenylens sehr unwahrscheinlich sind. Nach Formel II. stellt Camphenilon ein niederes Homologes des Camphers dar. Die Rkk., die vom Camphenilon zum Camphenylen (III.) führen,

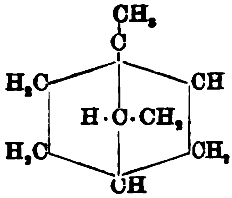
I.



II.



III.



entsprechen genau der B. des Camphens aus Campher. Wenn die Voraussetzung des Vf.'s zutrifft, müfste in analoger Weise, wie Camphen in Camphenilon, Camphenilon in ein zweites, niederes Homologes des Camphers übergeführt werden können.

Fenchen verhält sich gegen Essigsäure wie Camphen (Geschäftsber. Schimmel & Co. Oktober **98**; C. **98**. II. 985). Aus einer der Camphenformel des Vf.'s analogen Fenchenformel läfst sich die B. von Fenchocamphoron aus Fenchen schwer erklären. Da die Verhältnisse in der Fenchonreihe verwickelterer Natur sind (vgl. Wallach, Liebig's Ann. **302**. 371; **315**. 273; C. **98**. II. 1053; **1901**. I. 1004) sind weitere Unterss. notwendig. — Wenn die vom Vf. aufgestellte Camphenilonformel richtig ist, so mufs Camphenilon Isonitroso- u. Oxymethylenderivate geben, was nach der Jagelki'schen Formel unwahrscheinlich ist. Die Unterss. dieser Rkk. ist im Gange. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 649—57. Juli. [17/4.] New-York.) Alexander.

A. B. Aubert, *Konstanten einiger ätherischer Öle.* Nigellaöl 0,9093; 1,494;

23 (Lsg. unvollkommen). — **Boldoblätteröl** 0,9189; 1,471; 1 oder weniger. — **Maticoöl** 1,1205; 1,513; 3,5—4. — **Cascarillöl** 0,9116; 1,485; 20 (Lsg. unvollkommen). — **Schafgarbenöl** 0,9217; 1,486. — **Wildminzenöl** 0,9942 (D^{20}.); 1,487; ca. 1,5. (Dreht das polarisierte Licht 12,59—21,7° nach rechts.) — **Galgantöl** —; 1,472. [Erste Zahl = D^{24}., zweite = Refraktionsindex (24°, Natriumlicht), dritte = zur Lsg. bei 22° erforderliche Volumteile A. (80°/$_0$).] (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 691. Juli. Univ. of Maine. Orono. Maine.) Alexander.

M. Gomberg, *Über dreiwertigen Kohlenstoff (Triphenylmethyl). IV.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 597—628. — C. **1902**. II. 210.) Alexander.

C. Graebe, *Über die Konstitution des Auramins und über die Salze des Phenyliminobenzophenons.* Vor einiger Zeit ist von Stock (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 318) das Rhodanat des Methylphenylauramins dargestellt und als chinonartig konstituiert (Formel I.) aufgefaſst worden. Nach Ansicht des Vf.'s kann diese Verb. aber ebensowohl der Formel II. entsprechend konstituiert sein.

I. $\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\\ NCS\cdot(CH_3)_2N:C_6H_4\end{matrix}>C\cdot N<\begin{matrix}CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}>C:N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -C_6H_5\\ \diagdown SCN\end{matrix}$

Der Vf. hat nun beobachtet, daſs sich aus *Phenyliminobenzophenon*, $(C_6H_5)_2C:NH$, durch Anlagerung von CH_3J ein ähnliches Derivat herstellen läſst; chinoide Konstitution ist in diesem Falle ausgeschlossen; der Verb. kann vielmehr nur die Formel III. zukommen. Auch *Phenylauramin* reagiert mit CH_3J unter B. eines Jodmethylats, u. dieses Prod. verhält sich dem Jodmethylat des Phenyliminobenzophenons in jeder Beziehung ähnlich; bei Einw. von Alkalien werden beide unter Abspaltung von $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_5$ zerlegt u. im einen Falle Benzophenon, im anderen Tetramethyldiaminobenzophenon gebildet. Auch hinsichtlich der Färbung (gelb, bzw. gelbrot) erweisen sich die beiden Jodmethylate als analoge Verbb. Hiernach ist für das Phenylauraminjodmethylat die chinoide Konstitution sehr unwahrscheinlich u. die Formel IV. dafür anzunehmen.

III. $(C_6H_5)_2C:N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -C_6H_5\\ \diagdown J\end{matrix}$ IV. $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -C_6H_5\\ \diagdown J\end{matrix}$

Vor kurzem wurde von Dimroth und Zoeppritz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 991; C. **1902**. I. 869) das Chlorhydrat des Phenyliminobenzophenons dargestellt und als mit $1\,H_2O$ krystallisierend beschrieben. Wie der Vf. gefunden hat, kann dieses Salz auch wasserfrei erhalten werden, wodurch die von Dimroth u. Zoeppritz gemachte Annahme, daſs alle derartigen Salze des Phenyliminobenzophenons wasserhaltig seien, hinfällig wird.

Das wasserfreie *Chlorhydrat des Phenyliminobenzophenons*, $(C_6H_5)_2C:NC_6H_5\cdot HCl$, entsteht beim Einleiten von HCl in die Benzollsg. des Imins, sowie beim Schütteln der Benzollsg. mit verd. wss. Salzsäure. Es schm. bei 190°; in trockenem Zustande ist es fast farblos, löst sich aber in Chlf. mit stark gelber Farbe; auch in A. löst es sich mit gelber Farbe; beim Verdunsten des A. bleibt aber ein Gemenge von Benzophenon und salzsaurem Anilin zurück; durch Alkalien u. Natriumcarbonat wird das Salz zerlegt u. Phenyliminobenzophenon regeneriert. — *Jodhydrat des Phenyliminobenzophenons*, $(C_6H_5)_2C:N\cdot C_6H_5\cdot HJ$. Gelbe Krystalle, F. 185° (Zers.). — *Jodmethylat des Phenyliminobenzophenons*, $(C_6H_5)_2C:N\cdot C_6H_5\cdot CH_3J$. B. beim Erhitzen der Komponenten im geschlossenen Rohr im Wasserbade. Gelbe Krystalle, F. 202°.

Beim Erwärmen von *Auramin* mit CH_3J auf 100° bildet sich *Auramintrijodmethylat*, $[CH_3J\cdot(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:NH\cdot CH_3J$ (Krystalle, F. 165°), welches beim Erhitzen auf 90—100° $2\,CH_3J$ abgiebt und in *Methylauraminjodhydrat*, $[(CH_3)_2N\cdot$

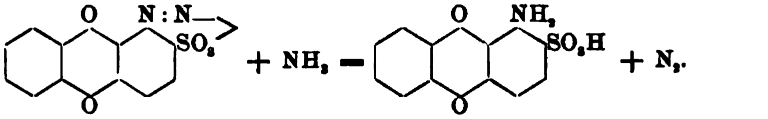
$C_6H_4]_2C : NH\cdot CH_3J$, übergeht. Dieses Salz bildet gelbe, bei 235—240° schmelzende Krystalle; etwas l. in h. W., leicht in Salzsäure. Beim Erwärmen mit Natronlauge liefert es *Methylauramin*, $C_{18}H_{23}N_3$ (Krystalle aus A., F. 130°).

Phenylauraminjodhydrat, $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C : N\cdot C_6H_5\cdot HJ$, entsteht durch Fällen der Lsg. des Chlorhydrats mit KJ. Gelbe Krystalle, F. 242°; wl. in W.; ll. in A., Chlf. — *Phenylauramintrijodmethylat*, $[CH_3J(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C : N\cdot C_6H_5\cdot CH_3J$, entsteht beim Erhitzen von Phenylauramin mit überschüssigem CH_3J im Wasserbade. Rubinrote Krystalle, F. 185°. — *Phenylauraminmonojodmethylat*, $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C : N\cdot C_6H_5\cdot CH_3J$, entsteht beim Erhitzen der Komponenten in Benzollsg. auf dem Wasserbade. Rote Krystalle, F. 214°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2615—21. 26/7. [14/7.].) Prager.

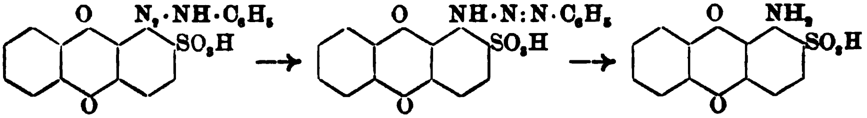
E. Léger, *Über die Bildung von Anthrachinonderivaten mittels der Aloïne der Natalaloë.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 756—58. 20/7. — C. **1902**. II. 62.) Düsterbehn.

E. Léger, *Über einige mit Hilfe der Aloïne erhaltene Anthrachinonderivate.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 751—56. 20/7. — C. **1902**. II. 62.) Düsterbehn.

Leonhard Wacker, *Über den Austausch der Diazogruppe durch die Amidogruppe.* Über den direkten Ersatz der Diazogruppe durch die Amidogruppe ist bisher nichts bekannt geworden. Der Vf. hat beobachtet, daß sich dieser Ersatz in der *Anthrachinonreihe* in der Mehrzahl der Fälle glatt vollzieht. Substituierte Ammoniake (Anilin, Methylamin, Hydroxylamin, Hydrazin) wirken ähnlich wie Ammoniak selbst. Vielfach lassen sich Zwischenprodd., Derivate des Diazoanthrachinonamids, isolieren, die unter Stickstoffentw. in die entsprechenden substituierten Amidoderivate, bezw. deren Umlagerungs- u. Spaltungsprodd. übergehen. Diese Eliminierung des Stickstoffs geschieht in saurer, wss. Lsg. oder auch in konz. Schwefelsäure bei gelinder Wärme. *1,2-Diazoanthrachinonsulfosäureanhydrid* liefert mit Ammoniumcarbonat in stürmischer Rk. leicht das NH_4-Salz der *Amidoanthrachinonsulfosäure:*

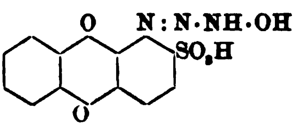


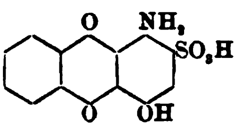
Aus Anilin und 1,2-Diazoanthrachinonsulfosäure entsteht eine Diazoamidoverb., die sich beim Kochen mit verd. SS. oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure ziemlich quantitativ in 1-Amidoanthrachinonsulfosäure, Phenol und N_2 spaltet; man hat dabei folgende Übergänge anzunehmen:



Die Prodd. der Kuppelung von Diazoanthrachinonsulfosäure mit Dimethylamin u. Diäthylamin liefern (im Gegensatz zu jenen aus Monomethylamin) keine Amidosäure, sondern Oxyanthrachinonsulfosäure und Dialkylamin.

Hydroxylamin liefert mit Diazoanthrachinonsulfosäure ein verhältnismäßig beständiges Prod. von der Konstitutionsformel A.; bei der Einw. konz. Schwefelsäure

A. 

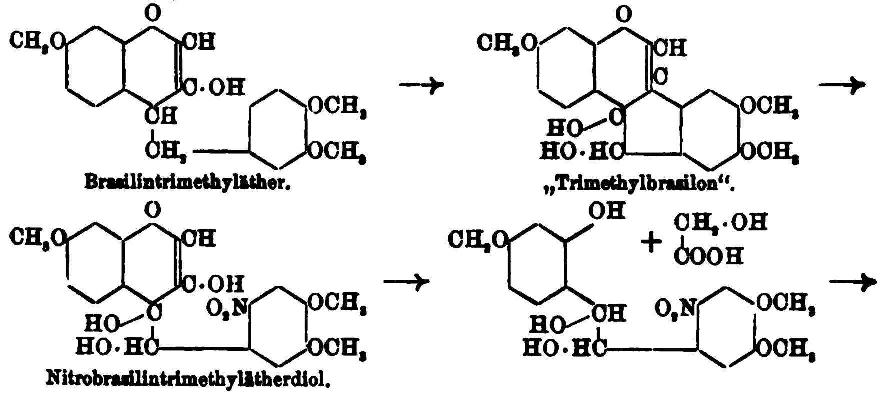
B. 

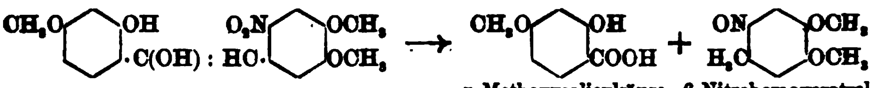
wird daraus Stickstoff eliminiert, und es entsteht 1-Amido-4-oxyanthrachinon-2-sulfosäure (Formel B.). Diese Rk. ist allgemeiner Anwendung fähig und kann also dazu dienen, um in Amidoanthrachinone eine OH-Gruppe einzuführen.

Auch das aus Hydrazin u. Diazoanthrachinonsulfosäure entstehende Kuppelungsprod. liefert bei der Einwirkung konz. Schwefelsäure 1-Amido-4-oxyanthrachinon-2-sulfosäure.

Diazoanthrachinonsulfosäureanhydrid, $C_{14}H_{16}O_6N_2S$, entsteht sowohl durch Diazotierung der 1-Amidoanthrachinon-2-sulfosäure, wie durch Einw. von salpetriger S. auf 1-Hydroxylaminoanthrachinon-2-sulfosäure. Es ist ein hellgelbes Pulver, das bei 142° verpufft. — *Diazoanthrachinonsulfosäureamidobenzol*, $C_{20}H_{18}O_6N_3S$, entsteht in Form des K-Salzes, wenn man das Diazoanhydrid in einer essigsauren Anilinlsg. suspendiert und dann mit Kalilauge übersättigt. — *Diazoanthrachinonsulfosäurehydroxylimid*, $C_{14}H_9O_6N_3S$, entsteht aus der Diazoverb. u. salzsaurem Hydroxylamin in Ggw. von Na-Acetat; das gelbbraune Na-Salz, $Na\cdot C_{14}H_8O_6N_3S$, läfst sich aus W. krystallisieren; es zers. sich leicht unter Abgabe von Stickstoff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2593—2602. 26/7. [10/7.] Stuttgart. Techn. Hochschule.) PRAGER.

St. v. Kostanecki und **L. Paul**, *Über den Abbau des Brasilins.* Durch Oxydation des Brasilintrimethyläthers mit k. Chromsäurelsg. haben v. KOSTANECKI und LAMPE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1670; C. **1902**. I. 1353) eine Verb. $C_{19}H_{18}O_6$ erhalten, die sich als identisch erwies mit dem sog. „*Trimethylbrasilon*" von GILBODY und W. H. PERKIN (Proceedings Chem. Soc. **15**. 27; C. **98**. I. 750); die Einw. von k. Salpetersäure auf diese Substanz führt nicht, wie GILBODY u. PERKIN annahmen, zu einer Verb. $C_{11}H_8O_6(OCH_3)_2$, sondern nach BOLLINA, v. KOSTANECKI u. TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1676; C. **1902**. I. 1355) zu einem Körper $C_{18}H_{19}O_9N$, welcher jetzt als *Nitrobrasilintrimethylätherdiol* erkannt wurde. Löst man 10 g des letzteren in 750 g 10%iger Natronlauge und erwärmt auf 70°, so bilden sich *p-Methoxysalicylsäure*, *Glykolsäure*, *6-Nitrohomoveratrol* und *4,5,4',5'-Tetramethoxy-2,2'-dinitrodibenzyl*, $(CH_3O)_2(NO_2)C_6H_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2$. Die beiden Nitroderivate (2,5 g) scheiden sich aus u. können leicht durch h. A. getrennt werden. Das in Lsg. gegangene Nitrohomoveratrol liefs sich auch durch Methylieren von Kreosol und Nitrieren des Prod. nach GATTERMANN gewinnen; hellgelbe Nadeln aus Lg. oder A.: F. 120° (vergl. COUSIN, Ann. Chim. Phys. [7] **13**. 480; C. **98**. I. 1025). — Das in A. unl. Dibenzylderivat wird aus Bzl.-A. oder Eg. in glitzernden, hellgelben Kryställchen, bezw. weifsen Nadeln vom F. 206° gewonnen. — Unter Zugrundelegung der Brasilinformel von FEUERSTEIN und v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1024; C. **99**. I. 1132) läfst sich der Abbau dieser interessanten Substanz nunmehr wie folgt formulieren:

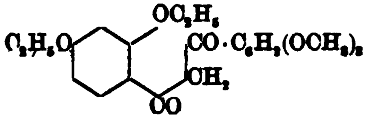


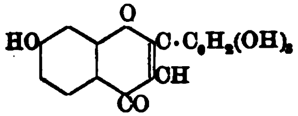


p-Methoxysalicylsäure. 6-Nitrohomoveratrol.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2608—11. 26/7. [10/7.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

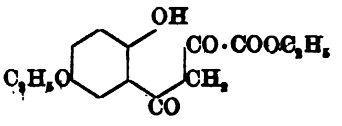
St. v. Kostanecki und **E. Plattner**, *Über ein beizenziehendes Tetraoxyflavon.* Von den Gallussäurerest enthaltenden Flavonen ist bisher nur das Myricetin bekannt, welches nach A. G. PERKIN und HUMMEL (J. Chem. Soc. London 69. 1287; C. 97. I. 169) ein 1,3,3',4',5'-Pentaoxyflavonol ist. — Die Vff. beobachteten, daſs der *Resacetophenondiäthyläther*, $(C_2H_5O)_2{}^{2,4}C_6H_3\cdot COCH_3$, sich mit Trimethylgallussäureäthylester, $(CH_3O)_3{}^{3,4,5}C_6H_2\cdot COOC_2H_5$, bei Ggw. von Na zum 2,4-Diäthoxy-3',4',5'-trimethoxybenzoylacetophenon (I.) paart, welches durch Kochen mit HJ in das beizenfärbende 3,3',4',5'-Tetraoxyflavon (II.) übergeht. — Für die Darst. des *Trimethylgallussäureäthylesters*, $C_{12}H_{16}O_5$, wurden zu einer Lsg. von 20 g Gallussäureäthylester in wenig A. 30 g 50%$_0$iger Natronlauge und 35 g Dimethylsulfat gefügt, der in lebhafter Rk.

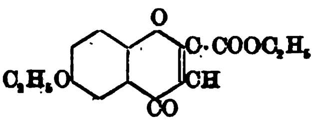
I. 

II. 

entstandene Ester mit 100 ccm 10%$_0$ig. Natronlauge gefällt u. aus A. umkrystallisiert. Durch $^1/_4$-stündiges Erwärmen von 15 g desselben mit 5 g Resacetophenondiäthyläther + 1,5 g Na und Umkrystallisieren der sich abscheidenden gelatinösen M. aus Eg.-A. lieſs sich das *2,4-Diäthoxy-3',4',5'-trimethoxybenzoylacetophenon* (I.) gewinnen. Gelbliche Nadeln; F. 132,5°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. schmutzig rot. — Das durch längeres Kochen dieses β-Diketons mit konz. HJ entstehende rohe Tetraoxyflavon ist von beigemengten Verunreinigungen schwer zu befreien; es wurde deshalb mittels Dimethylsulfat und KOH in das *3,3',4',5'-Tetramethoxyflavon*, $C_{19}H_{18}O_6$, umgewandelt. Nadeln; F. 191—192°; zwl. in sd. A.; die alkoh. Lsg. fluoresziert violett; die gelbliche Lsg. in konz. Schwefelsäure zeigt schwache grünliche Fluoreszenz. — Durch längeres Kochen mit HJ der D. 1,96 ergab der Äther reines *3,3',4',5'-Tetraoxyflavon* (II.); aus mkr. Nädelchen bestehende Krystallkrusten aus A., bezw. Nadeln mit $1H_2O$ aus A. + W.; schmilzt wasserfrei bei 340° unter Zers.; zll. in h. A.; in verd. Natronlauge mit orangeroter Farbe ll.; färbt sich mit konz. Schwefelsäure gelb und geht mit schwacher grünlichgelber Fluoreszenz in Lsg.; färbt Thonerdebeizen kräftig gelb. — Tetraacetylverb., $C_{23}H_{18}O_{10}$. Blättchen aus viel A.; F. 215°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2544—46. 26/7. [28/6.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

E. David und **St. v. Kostanecki**, *Über das 2-Oxychromon.* Gleich dem Resacetophenonmonoäthyläther (v. KOSTANECKI, PAUL, TAMBOR, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2475; C. 1901. II. 888) und 2-Aceto-1-naphtol (v. KOSTANECKI, FROEMSDORFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 859; C. 1902. I. 812), läſst sich auch der *Chinacetophenonmonoäthyläther*, $C_6H_3(OH)^2(OC_2H_5)^5\cdot CO\cdot CH_3$, in Ggw. von Na mit Oxalester zu einem β-Diketon paaren. Der entstehende 2-Oxy-5-äthoxybenzoylbrenztraubensäureäthylester (I.) wird von sd. alkoh. Salzsäure zum 2-Äthoxychromon-β-carbonsäureester (II.) kondensiert; die beim Verseifen des Esters resultierende S. spaltet

I. 

II. 

bei der Dest. CO_2 ab und liefert das 2-Äthoxychromon, aus welchem man durch Kochen mit HJ das 2-Oxychromon gewinnt. — Als eine Lsg. von 2 g Chinacetophenonmonoäthyläther in 5 g Oxalester mit 0,5 g Na versetzt, das Prod. in verd. Essigsäure eingetragen und aus verd. A. umkrystallisiert wurde, schied sich der *2-Oxy-5-äthoxybenzoylbrenztraubensäureäthylester* (I.) in Nadeln vom F. 92° ab, deren alkoh. Lsg. sich mit $FeCl_3$ schmutzigrot färbte. — Die durch Kochen dieses β-Diketons mit A. + konz. Salzsäure und Verseifen des Esters (II.) mit Sodalsg. gewonnene *2-Äthoxychromon-β-carbonsäure*, $C_{12}H_{10}O_5$, krystallisierte aus viel A. in Nadeln mit 1 H_2O, die bei 100° wasserfrei wurden u. bei 235° unter Entw. von CO_2 schm. — Durch Destillieren geht die Säure in *2-Äthoxychromon*, $C_{11}H_{10}O_3$, über. Glänzende Täfelchen aus verd. A., die an der Luft matt werden u. zu einem weißen Pulver zerfallen; F. 89—90°; die Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert blaugrün. — Beim Kochen mit HJ der D. 1,96 entstand *2-Oxychromon*, $C_9H_6O_3$; Nädelchen aus verd. A.; F. 243—244°; in verd. Natronlauge mit gelblicher Farbe l.; die Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert hellgrün. — Acetylverb., $C_{11}H_8O_4$. Gekrümmte Nadeln aus verd. A.; F. 126—127°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2547—49. 26/7. [28/6.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

A. E. Tschitschibabin, *Reduktionsprodukte von α- und γ-Benzylpyridin.* Obige Reduktionsprodd. wurden nach WYSCHNEGRADSKI-LADENBURG mittels Na und abs. A. dargestellt. Das Reaktionsprod. wurde fraktioniert, als Pikrat umkrystallisiert, durch NaOH zerlegt und wiederum der Dest. unterworfen. Es wurden so 60—70% Ausbeute an Piperidinen erhalten. *i-α-Benzylpiperidin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_{10}N$, Nadeln vom F. 32°; Kp. 267—268°; ll. in A., Ä., unl. in W. Folgende Salze wurden dargestellt: $C_{12}H_{17}N \cdot HCl$ wird wasserfrei durch Auflösen in A. und Fällen mittels Ä. erhalten. F. 137°. $(C_{12}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln vom F. 210° (zers.) Wl. in k. W. $C_{12}H_{17}N \cdot HAuCl_4$, goldige Nadeln vom F. 168—170°. Wl. in k. W. Pikrat, $C_{12}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus h. A. oder Aceton. Prismen vom F. 156—157°. Wl. in k. A. — *γ-Benzylpiperidin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_{10}N$, F. 6—7°. Kp. 279°. Unl. in W., ll. in A. und Ä. $D^{20}{}_0$. 0,9972. Salze: $C_{12}H_{17}N \cdot HCl$, weiße Schuppen vom F. 172—173°. $(C_{12}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$, aus h. W. Platten vom F. 197°. $C_{12}H_{17}N \cdot HAuCl_4$, aus h. W. Platten vom F. 145—146°. Pikrat, $C_{12}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus h. W. lange Prismen vom F. 184°.

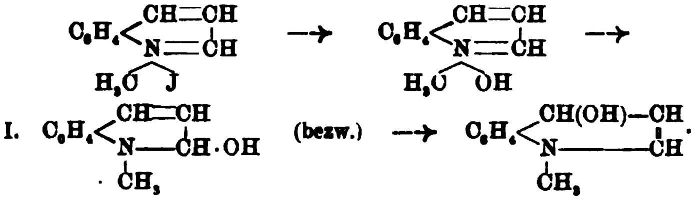
Aus der ursprünglichen Mutterlauge, welche nach Ausfällung mittels Pikrins. bei der Darst. der Benzylpiperidine hinterbleibt, b. sich im Exsikkator über H_2SO_4 Krystalle von anderem Habitus. Diese Krystalle sind das Pikrat des unvollständigen Rkprod. *γ-Benzyltetrahydropyridin*, γ-Benzylpyrideïn, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_8N$, dichte Fl., nach Sperma riechend, vom Kp. 280—282°. $D^{20}{}_0$. 1,018. Das Pikrat selbst, $C_{12}H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, stellt, aus h. A. gewonnen, kurze, dicke Prismen vom F. 129—131° dar. Das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$, hat, aus h. W., den F. 193—195°. Die Mutterlauge der α-Verb. giebt ebenfalls eine Verb. mit Spermageruch vom Kp. 270 bis 272°, deren Isolierung infolge schwerer Krystallisationsfähigkeit und geringer Menge noch aussteht. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 508—14. 21/7. Moskau. Chem. Lab. des Landw. Inst.) DAUGE.

Emil Fischer, *Über eine neue Aminosäure aus Leim.* Bei der hydrolytischen Spaltung der Proteïnstoffe entstehen, neben den gewöhnlichen Aminosäuren, auch Oxyaminosäuren. So bildet sich das *Serin*, welches KRAMER aus Seidenleim, E. FISCHER u. SKITA (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 223; C. **1901**. II. 694) aus Seidenfibroin erhalten haben, auch bei der Hydrolyse des tierischen Horns; ferner scheint es unter den Prodd. der Hydrolyse von Leim, Caseïn u. anderen Proteïnstoffen vorzukommen. — Die Isolierung der Oxyaminosäuren, die in W. all. sind und von Phosphorwolframsäure aus verd. saurer Lsg. nicht gefällt werden, ist sehr umständlich. — Als ein kg

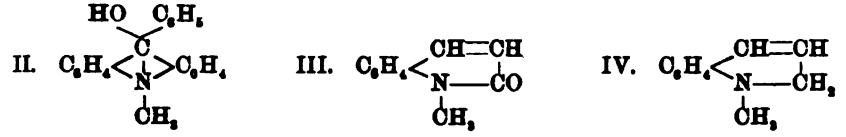
käuflicher *Gelatine* nach E. FISCHER, LEVENE u. ADERS (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 72; C. **1902**. I. 1018) hydrolysiert und aus dem Prod. die Aminosäuren durch mehrfach wiederholtes Verestern mit A. + ·HCl, Ausfällen mit K-Carbonat u. s. w. entfernt waren, hinterblieb schliefslich ein Sirup, welcher die Salze, die Diaminosäuren u. eine neue Oxyaminosäure, $C_5H_9O_3N$, enthielt. Durch wiederholte Behandlung mit HCl-haltigem A. wurden die Salze abgeschieden, dann wurden die Diaminosäuren mit Phosphorwolframsäure ausgefällt und so schliefslich ein hellbrauner Sirup gewonnen, welcher partiell krystallinisch erstarrte. Die Krystalle (30 g) wurden aus W. umgel.; es ergaben sich dann sehr gut ausgebildete, nach v. WOLFF rhombische Tafeln, welche sich gegen 270° unter Aufschäumen zers. und bei stärkerem Erhitzen Dämpfe entwickelten, die einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan stark röteten; die wss. Lsg. schmeckte stark süfs; $[\alpha]_D = -81,04°$. — Das tiefblaue Cu-Salz krystallisiert schwer und ist in W. sll., in A. unl. — *Verbindung mit Phenylisocyanat*, $C_{12}H_{14}O_4N_2$. Meist zu Büscheln verwachsene Blättchen aus 4 Tln. A. + Ä.; schm. gegen 175° unter Zers. — Die neue Oxyaminosäure ist höchstwahrscheinlich eine *Oxypyrrolidin-α-carbonsäure*, denn sie gab bei 5-stündigem Erhitzen mit P + HJ auf 150°, neben einer aliphatischen (?) Aminosäure, deren Cu-Salz ll. ist, *α-Pyrrolidincarbonsäure*.

Der *Geschmack der Aminosäuren* steht in einer gewissen Abhängigkeit von ihrer Struktur. Alle einfachen α-Aminosäuren der aliphatischen Reihe schmecken süfs (vgl. STERNBERG, C. **99**. II. 58). Bei den β-Aminosäuren tritt dieser süfse Geschmack zurück; die β-Aminoisovaleriansäure schmeckt sehr schwach süfs u. hinterher schwach bitter. Die γ-Aminobuttersäure ist garnicht mehr süfs, sondern schmeckt etwas fade. — Auch bei den Oxyaminosäuren liegen die Verhältnisse ähnlich; Serin (α-Amino-β-oxypropionsäure) und die α-Amino-γ-oxyvaleriansäure schmecken stark süfs, das Isoserin (β-Amino-α-oxypropionsäure) dagegen nicht. — Die α-Pyrrolidincarbonsäure ist ebenfalls süfs. — Anders verhalten sich die aromatischen Aminosäuren: Die Phenylaminoessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, und das Tyrosin sind nahezu geschmacklos, bezw. schmecken schwach fade (kreideartig), während das Phenylalanin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, süfs ist. — Von den zweibasischen Aminosäuren schmeckt die Glutaminsäure schwach sauer u. hinterher fade, die Asparaginsäure stark sauer, etwa wie Weinsäure. — (Über analoge Beziehungen zwischen der Konstitution der Aminosäuren u. ihrem Nährwert für Schimmelpilze vgl. EMMERLING, S. 294.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2660—65. 27/7. [9/7.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Hermann Decker, *Über einige Ammoniumverbindungen.* VIII. Mitteilung. *Zur Geschichte der Oxydihydrobasen.* Da dem Vf. noch immer die ursprünglich BERNTHSEN'sche Auffassung und Formulierung der bei der Einw. von Alkalien auf die Jodmethylate der Cyklaminbasen entstehenden Körper zugeschrieben werden, präzisiert er nochmals seinen Standpunkt, den er bereits 1892 eingenommen hat (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3327; J. pr. Chem. [2] **45**. 160; **47**. 222): I. Als primäres Prod. der Einw. kaustischer Alkalien auf die Jodmethylate des *Chinolins* und ähnlicher Verbb. entstehen Ammoniumhydroxyde. — II. Die letzteren gehen sofort in die isomeren Oxydihydroverbb. über:



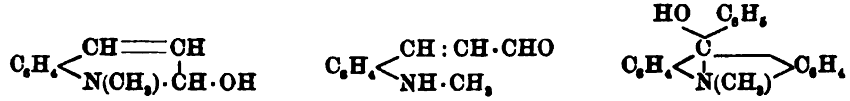
III. Die Oxydihydroverbb. oxydieren sich mit rotem Blutlaugensalz zu Ketoderivaten, falls das Hydroxyl an einem sekundären C-Atom haftet (Darst. der Pyridone, Chinolone, des Isochinolons und Akridons); sie werden aber von $K_3Fe(CN)_6$ nicht angegriffen, sobald, wie beim Carbinol (II.) aus *ms*-Phenylakridin-N-methylhydroxyd, das Hydroxyl an einem tertiären C-Atom haftet. — IV. Beim Erwärmen mit AA. geben die Oxydihydroverbb. Äther. — V. Mit Alkalien zers. sich die Oxy-



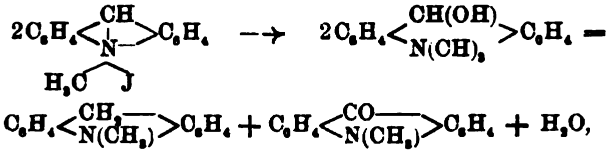
dihydroverbb. in Reduktions- u. Oxydationsprodd.; aus dem Umlagerungsprod. (I.) des Chinolin-N-methylhydroxyds entstehen so das *N-Methyl-α-chinolon* (III.) u. das *N-Methyl-1,2-dihydrochinolin* (IV.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2588—89. 26/7. [Juni.] Genf.) STELZNER.

Hermann Decker, *Über einige Ammoniumverbindungen.* IX. Mitteilung. *Zur Theorie der Oxyhydrobasen.* Für die ätherlöslichen Oxydihydrobasen der Pyridin-, Chinolin- u. dergl. Reihe hat, wie bekannt (vgl. das voranstehende Ref.), der Vf. Formeln vom Typus I. aufgestellt, während ROSER diese Verbb. als Aminoaldehyde vom Typus II. auffaſste. Nachdem inzwischen analoge Basen der Akridinreihe, z. B. III., bekannt geworden sind, bei welchen eine derartige Ringöffnung überhaupt nicht möglich ist, und ferner die charakteristische Alkoholatbildung, die Oxydation

I. II. III.



der sekundären Carbinole zu den entsprechenden Ketonen u. a. m. aufgefunden wurden, ist durch die Beobachtung von PICTET u. PATRY (S. 457), daſs das Akridinjodmethylat bei der Alkalispaltung N-Methyldihydroakridin und N-Methylakridon liefert:



den ROSER'schen Formeln die letzte Stütze genommen worden. — Die Anschauungen des Vf.'s erklären ebenso ungezwungen das Verhalten des Cotarnins und Hydrastinins und sind auch auf die Papaveriniumalkylhydroxyde, sowie das Berberin übertragbar, wenn zur Zeit auch noch über gewisse Einzelheiten im Mechanismus der Reaktion Meinungsverschiedenheiten bestehen. — Die Weiterentwickelung seiner Auffassung im chemisch-physikalisch-ionistischen Sinn durch HANTZSCH' Theorie der Ionisationsisomerie, begrüſst der Vf., weil durch sie für die ionistische Erklärung des chemischen Prozesses viel gewonnen ist; solange aber noch nicht nachgewiesen ist, daſs gerade der ionisierte Teil der Ammoniumbasen die Isomerisation bedingt, hält der Vf. seine ältere Formulierung für ausreichend, u. zwar speziell aus dem Grunde, weil die Chinoliniumhydroxyde in verd. wss. Lsgg. verhälnismäſsig beständig sind, während sie andererseits beim Einengen der Lsgg. und Zufügen von Alkali, wodurch eigentlich die Ionisation zurückgedrängt werden sollte, Isomerisation erleiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2589—93. 26/7. [22/6.] Genf.) STELZNER.

Wilhelm Koenigs und **Ferdinand Stockhausen**, *Über β-Oxychinaldin und über die Kondensation des β-Chlorchinaldins mit Formaldehyd.* Bei der Einw. des Formaldehyds auf Chinaldin und Chinaldin-β-carbonsäure treten 3 Methylolgruppen in die reaktionsfähige α-Methylgruppe ein, während beim β-Methylchinaldin die Zahl der substituierenden $CH_2 \cdot OH$-Reste auf zwei beschränkt ist. Die in letzterem Fall zum Ausdruck kommende sterische Wirkung eines benachbarten Radikals (vergl. Koenigs, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4322; C. **1901**. I. 318) fand sich auch beim β-Chlorchinaldin wieder. — Da die Ausbeute an β-Chlorchinaldin aus Methylketol, Chlf. und Na-Alkoholat (Magnanini, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2609) nur sehr gering ist, versuchten die Vff., die Base aus o-Aminobenzaldehyd und Chloraceton mittels sehr verd. Natronlauge zu bereiten. Das Halogenatom im $Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ wurde jedoch so leicht gegen Hydroxyl ausgetauscht, daſs die Rk. nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}{}^{CHO}_{NH_2} + \overset{CH_2 \cdot OH}{\underset{CO \cdot CH_3}{|}} = C_6H_4{<}{}^{CH{=}C \cdot OH}_{N{=}C \cdot CH_3} + 2H_2O$$

ausschlieſslich zum *β-Oxychinaldin* führte. — 9 g o-Nitrobenzaldehyd wurden mit Eisenvitriol + Ammoniak reduziert, der entstandene o-Aminobenzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit 6 g Chloraceton, sowie mit einer Lsg. von 6,5—7 g Ätznatron in 35 ccm W. versetzt, die grünlichbraune Fl. nach 3—4 Tagen mit CO_2 gesättigt und das ausfallende β-Oxychinaldin über das Sulfat gereinigt. Die freie Base fällt beim Zerlegen des Sulfats mit NH_4-Carbonat als voluminöser, aus verfilzten Nädelchen bestehender Nd. aus. Ausbeute: 5,5 g. Glänzende Nadeln aus Aceton + W.; färbt sich bei 240° gelblich, sintert bei 250° und schm. bei 260° zu einer schwarzen Fl.; in kleinen Mengen unzers. sublimierbar; ll. in Sprit, A., Aceton, Essigester; wl. in h. W., Bzl., Chlf., Ä., Lg.; nicht flüchtig mit Wasserdampf; die Lsgg. in indifferenten und sauren Solvenzien fluoreszieren schön blau; mit $FeCl_3$ entsteht in der verd.-alkoh. Lsg. eine intensiv dunkelrote, auf Zusatz von SS. verschwindende Färbung. — Chlorhydrat. Verfilzte Nadeln aus verd. Salzsäure; färbt sich oberhalb 200° u. schm. nach vorhergehender Sinterung u. Blauschwarzfärbung bei 265° zu einer schwarzen Fl. — Pt-Salz, $(C_{10}H_9ON \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nädelchen oder flimmernde Blättchen; schm. unter Aufschäumen bei 208—212°; ll. in h. W. — Sulfat. Nädelchen aus verd. Schwefelsäure; wird bei 140—145° wasserfrei; F. 192—193°. — Pikrat. Goldglänzende Nädelchen aus A.; F. 245—246° unter Aufschäumen. — Als „β-Oxychinaldin“ hat Kulisch (Monatshefte f. Chemie **16**. 355) eine *Verbindung* $C_{10}H_9ON$ beschrieben, die er in geringer Menge durch 8-stündiges Erhitzen äquimol. Mengen von o-Toluidin u. Brenztraubensäureäthylester mit alkoh. $ZnCl_2$-Lsg. erhalten hat. Diese Substanz, welche bei der Zinkstaubdestillation gleich dem β-Oxychinaldin der Vff. Chinaldin liefert, sich im übrigen aber von dem Kondensationsprod. aus Oxyaceton und o-Aminobenzaldehyd scharf unterscheidet, bedarf noch der weiteren Aufklärung. — Aus äquimol. Mengen Oxychinaldin, Ätzkali u. Jodäthyl in A. wurde das *β-Äthoxychinaldin*, $C_9H_5N(CH_3)(OC_2H_5)$, erhalten; an der Luft verwitternde Nadeln aus A. + W.; F. 69—70°; die alkoholische Lsg. fluoresziert nur sehr schwach bläulich und färbt sich nicht mit $FeCl_3$. — Verss., die OH-Gruppe des β-Oxychinaldins durch Cl oder NH_2 zu ersetzen, verliefen resultatlos, da die mit PCl_5 + $POCl_3$, bezw. Chlorzinkammoniak und Salmiak erhaltenen Prodd. nicht in reine Form zu bringen waren. — Das *β-Chlorchinaldin*, $C_9H_5NCl \cdot CH_3$, muſste deshalb nach Magnanini dargestellt werden, die Ausbeute betrug nur 8% vom angewandten Methylketol. — Als 2,2 g der Base mit 25 ccm 40%iger Formaldehydlsg. 100 Stdn. auf 100° erhitzt wurden, entstand eine rotbraune, gelblichgrün fluoreszierende Lsg., die zur Entfernung des überschüssigen Formaldehyds mehrmals mit W. eingedampft werden muſste. Dem hinterbleibenden rotbraunen Öl entzog verd. Schwefelsäure das *Dimethylol-β-chlorchinaldin*, $C_9H_5NCl \cdot CH(CH_2 \cdot OH)_2$. Gelb-

stichige Nadeln aus W.; F. nach vorhergehendem Sintern 122—123°; ll. in AA., Aceton, Essigester, Chlf., h. Bzl., verd. Mineralsäuren; sll. in h. W.; wl. in Ä.; swl. in Lg.; schm. unter sd. W. zu einem gelblichen Öl; entwickelt bei trocknem Erhitzen Formaldehyd. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{12}O_2NCl\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Rote Nädelchen aus verd. Salzsäure; wird bei 120° wasserfrei, schm. bei 173° unter Aufschäumen. — Au-Salz. Goldgelbe, flache Nadeln; F. 156°. — Pikrat. Gelbe, zu Sternchen vereinigte Nädelchen aus W.; F. 147°. — Als das Dimethylol-β-chlorchinaldin selbst mit einem großen Überschuß 40%iger Formaldehydlsg. 55 Stdn. auf 100° erhitzt wurde, nahm es keine weitere $CH_2\cdot OH$-Gruppe mehr auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2554—62. 26/7. [7/7.] Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Otto Fischer und **Rudolph Endres**, *Über die Einwirkung von Jodalkylen auf Tetrahydrochinolincarbonsäuren.* Durch Behandlung des K- oder Ag-Salzes der Tetrahydrochinolin-*ana*-carbonsäure mit Jodmethyl erhält man nach O. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1312; C. **99**. I. 1291) nicht den Methylester der S., sondern deren N-Methylderivat, die Kaïrolin-*ana*-carbonsäure. Wie jetzt festgestellt wurde, reagieren die o-, m- und p-Tetrahydrochinolincarbonsäure mit Jodalkylen in ganz gleicher Weise. — Bei der Darst. der *Tetrahydrochinolin-o-carbonsäure*, $C_9H_{10}N\cdot COOH$, durch Reduktion von Chinolin-o-carbonsäure mit Sn + HCl nach TAFEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 825) darf man die Temperatur nicht über 50° steigen lassen, weil die hydrierte S. von sd. Salzsäure leicht in Kaïrolin und CO_2 gespalten wird. Beim Einleiten von HCl-Gas in die entstandene Lsg. fällt das Zinndoppelsalz der Tetrahydrochinolin-o-carbonsäure fast vollständig in glänzenden Prismen aus; es wird in w. W. mit H_2S entzinnt, das Filtrat mit Soda neutralisiert, eingedampft, das hinterbleibende Salz mit Essigsäure zerlegt und die freie S. aus verd. A. oder Lg. umkrystallisiert. Gelbliche, weiße Nadeln; F. 163°. — *Nitrosoderivat*, $C_{10}H_{10}ON_2$. Sechsseitige Tafeln aus Bzl.; zers. sich bei ca. 124°. — Zur Gewinnung der *Kaïrolin-o-carbonsäure*, $C_9H_9N(CH_3)\cdot COOH$, werden äquimol. Mengen der Hydrosäure, Jodmethyl und Ätzkali in konz. methylalkoh. Lsg. einige Stunden auf 100° erhitzt; Nadeln aus Bzl.; F. 218—219°. — Analog dem Methylderivat wurde die *N-Äthyltetrahydrochinolin-o-carbonsäure*, $C_{12}H_{15}O_2N$, gewonnen; Blättchen aus verd. A.; F. 196—197°. — Die *Tetrahydrochinolin-m-carbonsäure*, $C_{10}H_{11}O_2N$, bildete sich bei 2—3stündigem Erwärmen der bei 247° schm. Chinolin-m-carbonsäure mit Sn + HCl auf 40—50°. Blättchen aus verd. A.; F. 189°; ll. in AA., Chlf., schwerer in Ä., Bzl., Lg.; wl. in W.; ist gegen h. Salzsäure weit beständiger als das o-Derivat. — *Nitrosoverbindung*, $C_{10}H_{10}O_3N_2$. Gelblichweiße Prismen aus ziemlich viel Bzl.; zers. sich bei 191°. — *Kaïrolin-m-carbonsäure*, $C_{11}H_{13}O_2N$. Vierseitige Säulen aus Bzl.; F. 185°. — *N-Äthyltetrahydrochinolin-m-carbonsäure*, $C_{12}H_{15}O_2N$. Prismen aus Bzl.; F. 163—164°; sll. in Bzl. — Bei der Reduktion der Chinolin-p-carbonsäure scheidet sich das in Salzsäure wl. Zinndoppelsalz der Hydrosäure in büschelförmig vereinigten Nadeln ab. Die *Tetrahydrochinolin-p-carbonsäure*, $C_{10}H_{11}O_2N$, krystallisiert in Nadeln, die sich bei ca. 170° unter CO_2-Entw. zers.; ll. in A., Ä., Bzl.; sll. in h. W. — *Nitrosoderivat*, $C_{10}H_{10}O_3N_2$. Gelblichweiße Prismen aus Bzl.; zers. sich gegen 181°. — *Kaïrolin-p-carbonsäure*, $C_{11}H_{13}O_2N$. Vierseitige Säulen aus Bzl.; F. ca. 224° unter Zers.; ll. in A., schwerer in Ä., Bzl.; wl. in k. W. — *N-Äthyltetrahydrochinolin-p-carbonsäure*, $C_{12}H_{15}O_2N$. Blättchen aus Bzl.; schm. gegen 200° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2611—14. 26/7. [12/7.] Chem. Lab. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

S. Fokin, *Über Leinöl.* (Vorläufige Mitteilung.) Nach Vf. sind die SS. des Leinöls Linolsäure, 22—25% Linolensäure und 5% feste Fettsäuren im Gegensatz zu HAZURA,

welcher in demselben nur Linolen- und Isolinolensäure annimmt, und zu A. Reformatski, welcher nur Linolsäure darin gefunden hat. Gegen Hazura sprechen die vom Vf. bestimmten Jodzahlen, gegen Reformatski die konstante Ausbeute an Hexabromstearinsäure beim Bromieren, welche obigen 22—25 % entspricht.

Linolsäure aus Leinöl scheint mit der analogen S. aus Baumwollsamen-, resp. Sonnenblumenöl isomer zu sein. Die *Tetrabromstearinsäure* aus Leinöl wird nur schwer fest und bildet eine amorphe Masse vom F. 98—101°, das Tetrabromprod. aus obigen anderen Ölen ist deutlich krystallinisch und schmilzt bei 114—115°. Wird fortgesetzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 501—3. 21/7.) Dauge.

D. Tschernewski, *Über den Ölgehalt in den Samen von in Mittelasien kultivierten Baumwollstauden verschiedenen Ursprungs.* Im Soxhlet'schen App. wurde aus Baumwollsamen amerikanischen und egyptischen Ursprungs etwa 23 %, aus bucharischen 17 % Öl erhalten. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 503—4. 21/7.) Dauge.

Schlagdenhauffen u. **Reeb**, *Über die Gegenwart von Lecithin in den Pflanzen.* Vff. haben in einer Reihe von Pflanzen, ausgehend von 100 Teilen Trockengewicht, neben der Gasamtphosphorsäure die *organische Phosphorsäure*, d. i. die beim Veraschen des PAe.-Extraktes mit Salpetersoda erhaltene Menge bestimmt und das Verhältnis der organischen zur Gesamtphosphorsäure festgestellt. Folgende Resultate wurden erhalten:

	Asche	Phosphorsäure			Verhältnis d. organischen zur Gesamtphosphorsäure
		mineralische	organische	totale	
Roggen	2,16	0,739	0,291	1,030	28,25
Weizen	2,22	0,859	0,183	1,040	17,6
Gerste	2,42	0,557	0,373	0,930	40,0
Hafer	3,29	0,680	0,160	0,840	19,1
Erbsen	2,73	0,581	0,240	0,821	29,6
Bohnen	3,13	0,652	0,187	0,839	22,3
Buchweizen . .	2,97	1,648	0,070	1,718	4,1
Baumwolle (Ölkuchen) . . .	7,99	2,107	0,382	2,489	15,3

Aus dem Umstand, dafs die Asche des PAe.-Extraktes häufig geringe Mengen von $CaCO_3$, MnO_2, Calcium- und Manganphosphat enthielt, schliefsen Vff., dafs sich in der Pflanze durch Substitution des Cholins und Nevrins durch Ca und Mn ein besonderes, in PAe. l. Lecithin oder ein in PAe. in statu nascendi l. Calcium- und Manganglycerophosphat gebildet haben mufs. Die Menge dieser wasserunl. Bestandteile der Asche des PAe.-Extraktes, ebenso wie der Mn-Gehalt derselben hängt von dem Charakter des Bodens ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 205—8. [21/7.*].) Düsterbehn.

F. Sarosek, *Über die Zusammensetzung des Gerbstoffes „Taran".* Taran, eine in den indigenen Gerbereien Mittelasiens zum Gerben benutzte Wurzel enthält, qualitativ durch Farbrkk. nachgewiesen, *Ellagsäure.* Der vom Leder aufgenommene Gerbstoff beträgt, nach Simand und Weiss bestimmt, 17 %. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 504. 21/7.) Dauge.

E. Gley und **P. Bourcet**, *Schwankungen des Jods im Blute.* Nach früheren Unterss. der Vff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1721; C. **1900**. II. 344) ist Jod im Blut als n. Bestandteil in einer Menge von 0,013—0,112 mg pro Liter enthalten.

— In der vorliegenden Abhandlung berichten Vff. über den Einfluſs des Aderlasses auf den Jodgehalt des Blutes. Sie stellten die Verss. in der Weise an, daſs sie Hunden zweimal in verschiedenen Zwischenräumen je 500—1000 ccm Blut entzogen und in diesem, sowie in der Schilddrüse des nach dem zweiten Aderlaſs getöteten Tieres den Jodgehalt bestimmten. Es stellte sich bei diesen Verss. heraus, daſs das Jod nach einem reichlichen Aderlasse im Blut rasch abnimmt u. nach einigen Tagen ganz verschwindet, daſs aber die Schilddrüse ihr Jod nicht nur energisch festhält, sondern sich auch der geringen Menge Jod bemächtigte, die im vorliegenden Falle durch eine jodarme Nahrung (Brot u. Fleisch) den Tieren zugeführt wurde. Es wäre zu erforschen, innerhalb welcher Zeit das Jod wieder im Blut erscheint, wenn man die Jodaufnahme durch Verabreichung von Milch unterstützt. Bei der erwähnten jodarmen Nahrung war nach 20 Tagen Jod noch nicht wieder im Blut nachzuweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 185—86. [21/7.*].) DÜSTERBEHN.

R. Lépine u. **Boulud**, *Über die Glucuronsäure im Hundeblut.* Vff. heben von neuem die Thatsache hervor (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 398; C. **1902**. I. 783), daſs das gesunde Hundeblut beträchtliche Mengen von gepaarter Glucuronsäure enthält. — Das Reduktionsvermögen eines mit verd. SS. erhitzten Blutextraktes ist häufig gröſser, als der auf Glucose berechnete Wert der Polarisation es erwarten läſst. Das mit Bierhefe vergorene, linksdrehende Extrakt wird beim Kochen mit verd. SS. rechtsdrehend und im allgemeinen stärker reduzierend als zuvor. Wird ein n. Blutextrakt mit p-Bromphenylhydrazin versetzt, so entsteht nach NEUBURG ein in Pyrindinlsg. nach links drehendes Osazon. Defibriniertes und einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesenes Blut enthält mehr Glucuronsäure, als dasselbe Blut, welches man direkt in A. einflieſsen läſst. Das arterielle Blut eines durch Verstopfen der Nasenlöcher erstickten Hundes kann ebensoviel Glucuronsäure enthalten, als das n. Arterienblut. Dagegen wurde in dem Arterienblut eines durch Leuchtgas erstickten Hundes keine Glucuronsäure gefunden. Manchmal ist die Paarung der Glucuronsäure eine solch' schwache, daſs sie schon durch das Kochen mit FEHLING'scher Lsg. aufgehoben wird, u. infolge dessen die Blutextrakte nach dem Kochen mit verd. SS. wohl eine Zunahme des Drehungsvermögens, aber keine solche des Reduktionsvermögens zeigen. Übrigens sollen auch gepaare Glucuronsäuren vorkommen, die reduzierende Eigenschaften besitzen. Die Zunahme der Rechtsdrehung in Verb. mit einer solchen des Reduktionsvermögens nach dem Erhitzen mit verd. SS. genügt allein nicht (vgl. l. c.), um in einem Blutextrakt Glucuronsäure mit Sicherheit zu erkennen. Die Ggw. von Glykogen (Ausnahmefälle) kann diese Doppelerscheinung ebenfalls hervorrufen. (C. r. d. l'Acad. **135**. 139—40. [21/7.*].) DÜSTERBEHN.

Armand Gautier, *Vorkommen einer fibrinogenen Substanz in dem Eiweiſs der Vogeleier, welche sich in vitro in pseudoorganisierte Häutchen verwandeln kann.* Das Hühnereiweiſs enthält zu fast 1,5 °/₀ eine dem Fibrinogen oder Myosinogen analoge l. Substanz, welche wie diese fähig ist, unter für die Wirkung ihrer spezifischen Fermente günstigen Bedingungen sich in eine unl. Substanz zu verwandeln, die durch mechanische Erschütterung der Fl. (Rühren etc.) in feinen Häutchen abgeschieden wird und in dieser Form die allgemeinen Eigenschaften des Fibrins zeigt. Das Rühren ist zur B. dieser unl. Substanz nicht nötig; es begünstigt lediglich die Abscheidung derselben, indem es den durch das Ferment bereits modifizierten u. eine wie im Zustand der Übersättigung befindliche Lsg. bildenden Teil des Ovofibrinogens aus dem rohen, filtrierten Eiweiſs niederschlägt. Feuchtigkeit, Auflösen in Wasser, Wärme und alkal. Rk. begünstigen die Umwandlung des *Ovofibrinogens* in das häutchenartige oder amorphe *Ovofibrin.* Im intakten Eiereiweiſs scheint das Ferment in den häutigen Zellen des Eiweiſses enthalten und so vom Ovofibrinogen getrennt

zu sein, auf das es unter solchen Bedingungen nur langsam einwirken kann. Seine Wirkung ist eine weit energischere und vollständigere, wenn das Eiweifs zerrissen oder der Zusammenhang der natürlichen Häute des Eiweifses durch Schlagen des letzteren zerstört wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 133—39. [21/7.*].) DÜSTERB.

S. Dombrowski, *Methode zur Trennung der Mehrzahl der in den komplexen tierischen oder pflanzlichen Flüssigkeiten enthaltenen ternären Substanzen u. mehrerer, die letzteren begleitenden Basen.* Behandelt man eine Fl. tierischen oder pflanzlichen Ursprungs mit neutralem Bleiacetat, so bleiben gewisse N-haltige Verbb. in Lsg., die nach GAUTIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 701; C. **99**. II. 1100) fast vollständig durch neutrales Hg-Acetat niedergeschlagen werden. Die abfiltrierte u. vom überschüssigen Hg befreite Fl. enthält die Mehrzahl der ternären Verbb. und einige seltene N-haltige Substanzen. Vf. hat Harn nach dieser Methode verarbeitet und auf diese Weise fast alle Bestandteile des n. Harns in krystallinischem Zustande abscheiden können. Die Einzelheiten des Verf. lassen sich jedoch im Auszuge nicht wiedergeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 182—84. [21/7.*].) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Pelikan, *Pseudomorphose von Magnetit und Rutil nach Ilmenit.* Zwei durch Pyramide und Basis begrenzte Ilmenitkrystalle von der Alpe Lercheltini im Binnenthale erweisen sich aufsen aufgebaut aus gesetzmäfsig mit ihnen verwachsenen Rutilen und Magnetiten, während durch einen Schnitt ein unregelmäfsig gestalteter Kern von Titaneisen entblöfst wurde. Vf. erklärt das Vorkommnis als „Entmischung" eines Fe_2O_3-haltigen Titaneisens, bei der sich Magneteisen und Rutil aus den Ilmenitbestandteilen bildete. Nach alledem liegt eine Pseudomorphose vor, bei der weder etwas aufgenommen, noch abgegeben wurde, sich aber gleich zwei neue Mineralien bildeten *(„Entmischungspseudomorphose")*. (TSCHERMAK's Mitt. **21**. 226—29.) ETZOLD.

J. Fromme, *Brunsvigit, ein neuer Leptochlorit aus dem Radauthale.* Das Mineral findet sich in einem Gang (Kalkspat, Bergkrystall, derber Quarz, Arsenkies, Kupferkies, Pyrit, Bleiglanz, Blende, wenig Albit), der den Gabbro am Schmalenberge durchsetzt. Es bildet kryptokrystalline oder kleinblätterige MM., sowie auch knospenartige, kugelig radialblättrige Aggregate, ist grün bis dunkellauchgrün u. im Strich graugrün. Härte zwischen 1 u. 2. D^{15}. 3,0106—3,0125. Bei der Zers. durch SS. scheidet sich pulverige SiO_2 ab. Die chemische Zus. ist:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	H_2O (hygrosk.)	Summe
27,88	15,81	1,77	31,92	0,51	0,20	9,52	—	—	11,97	0,15	99,73

Danach ist die empirische Formel: $6SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot (6FeO \cdot 3MgO) \cdot 8H_2O$. TSCHERMAK stellt das Mineral zu den Metachloriten. (TSCHERMAK's Mitt. **21**. 171—77.) ETZOLD.

C. Doelter, *Chemische Zusammensetzung und Genesis der Monzonigesteine.* (Fortsetzung von TSCHERMAK's Mitt. **21**. 65—76; C. **1902**. I. 1127.) 1. Der *Pyroxenit* (früher Augitfels genannt) besteht wesentlich aus dunkelgrünem Augit, ferner Plagioklas als Zwischenklemmungsmasse und seltenem Orthoklas. Nebenbestandteile sind Olivin, Magnetit, Calcit. Analyse 1. zeigt die Zus. des Gesteins eines Ganges vom Nordabhang des Mal Inferno, dessen Pyroxen dem Fassaït nahe steht. — Bei den häufigen Zwischengliedern wechselt das Verhältnis zwischen den Feldspaten und den sog. Bisilikaten (feldspatreiche Pyroxenite, bez. Feldspatgesteine mit untergeordnetem Pyroxen). Hierher gehört der ein gröfseres Massiv an der Ricoletta bildende *Olivin-*

gabbro mit der Zus. 2. Auch als Shonkinite können solche intermediäre Gesteine bezeichnet werden. — Der *Labradorfels* zeigt in anderem Mengungsverhältnis denselben Mineralbestand wie mancher Gabbro (sehr reichlicher Labrador, zurücktretender Pyroxen und Biotit, auch Magnetit, kein Hypersthen). 3. Zus. eines Ganges in gabbroähnlichem Gestein vom Traversellitfundorte.

	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	0,46	42,03	10,21	9,05	10,60	9,20	16,45	1,31	0,64	0,99	100,94
2.	0,21	41,08	21.01	4,79	9,17	8,01	14 68	0,56	0,61	0,80	100,92
3.	—	46,64	24 45	2,56	6,44	1,60	10,44	5,46	1,39	0,95	99,93.

(Tschermak's Mitt. 21. 97—106.) Etzold.

C. Doelter, *Die chemische Zusammensetzung und die Genesis der Monzonigesteine.* (Schluſs von Tschermak's Mitt. 21 65—76; C. **1902** I. 1127 und vorst. Ref.) Nach einem Vergleich der chemischen Beschaffenheit der Monzonigesteine mit verwandten Gesteinen anderer Lokalitäten zeigt Vf., daſs das Massenverhältnis zwischen Monzonit u. den basischen Gesteinen 2 : 1 ist, u. daſs von Ost nach West die sauren u. basischen Gesteine oftmals wechseln, wobei im Westen die sauren Monzonite, im Zentrum die basischen Gesteine vorherrschen, im Osten aber neben Monzoniten mehr basische Gabbros vorkommen. Hiernach ist Brögger's Ansicht von einer basischen Grenzfazies nicht zutreffend. Ein bestimmtes Altersverhältnis läſst sich nicht erweisen, die sauren u. basischen Gesteine scheinen vielmehr abwechselnd entstanden zu sein. Ebensowenig kann das Massiv als Lakkolith im strengen Sinne gelten, vielleicht aber könnte man den Monzoni als „Vulkannarbe" bezeichnen, wie denn auch Salomon die Möglichkeit zugiebt, daſs Narbenstöcke vorliegen könnten. Über das Ganggefolge sind die Unterss. noch nicht abgeschlossen; zu nennen sind Olivinmelaphyre, granitische Gesteine (Aplite), Nephelinsyenitphorphyre, nephelinhaltige Syenite und phonolithähnliche Gesteine.

Bezüglich der Genesis der Monzonigesteine ist zunächst hervorzuheben, daſs sich der hohe Kalkgehalt ausreichend mit den zahlreich vorhandenen eingesunkenen Kalksteinschollen erklären läſst, die sonstigen chemischen Differenzen aber weisen auf Differentiationen hin. Über solche im allgemeinen spricht sich Vf. im Schluſsabschnitt aus. Sie haben zur Voraussetzung die Möglichkeit von Wanderungen und das Vorhandensein letztere verursachender Kräfte. Künstlich wurden solche Wanderungen bisher nur ausnahmsweise in überbasischen Schmelzen, leichter hingegen in Ggw. von Mineralisatoren (Fluſsspat, Chlornatrium, Chlorcalcium, Wolframsäure) hervorgerufen. Sicher wirken Druck und W. (Arrhenius, Vogt) die Differentiationen befördernd, so daſs die Möglichkeit von Wanderungen vorliegt. Bezüglich der hierbei thätigen Kräfte ist zunächst zu betonen, daſs basische Ausscheidungen an der Abkühlungsfläche vielfach, aber durchaus nicht immer eintreten. Ebensowenig kann als Regel gelten, daſs das schwerer l. Mineral allemal eher ausfällt, als das leichter l. Einen groſsen Einfluſs üben sicher die Gase (Wasserdampf, Mineralisatoren in Gasform) aus, indem sie in einem leicht flüssigen Magma nach der Peripherie drängen, in einem zähflüssigen dies nicht zu thun vermögen. Ebenso richtig ist Vogt's Ansicht, daſs das Gesetz der chemischen Massenwirkung die Differentiation beeinfluſst. Zwischen lösenden u. gel. Verbb. ist ein fundamentaler Unterschied nicht zu finden, vielmehr wechseln die Salze in dieser Beziehung ihre Rolle. Von Bedeutung sind vielleicht noch die bei den basischen Verbb. in der Regel niedrigeren FF., sowie schlieſslich elektrische Ströme für die magmatische Differentiation. (Tschermak's Mitt. 21. 191—225.) Etzold.

J. E. Hibsch, *Über Sodalithaugitsyenit im böhmischen Mittelgebirge und über die Beziehungen zwischen diesem Gestein und dem Essexit.* Das am Schloſsberge bei

Grofspriesen lakkolithartig u. sonst noch an 7 Punkten im böhmischen Mittelgebirge auftretende Gestein ist grau, fein- bis mittelkörnig, holokrystallin und besteht aus barkevikitischer Hornblende, Magnetit, Diopsid, Ägirinaugit, Sodalith, Hauyn, etwas Kalknatron- u. viel Alkalifeldspat. Hornblende, Pyroxen, bisweilen auch Titanit treten porphyrisch auf. Der Sodalith bildet teils gröfsere Krystalle, teils rötliche Kryställchen, teils endlich die Füllmasse zwischen den übrigen Gemengteilen. Die Randfazies des Gesteins ist porphyrisch (Hornblendesäulen u. Andesintafeln). Hanusch fand die Zus. 1., danach stimmt das Sodalithsyenit chemisch vollständig mit dem Essexit überein. Beide sind zweifellos besondere Ausbildungsformen des gleichen Magmas. Die mineralische Verschiedenheit wurde jedenfalls durch die Ggw. gröfserer Mengen von Cl, H_2SO_4 u. H_2O im Sodalithsyenitmagma bedingt. So krystallisierte im letzteren zunächst ein diopsidartiger Pyroxen aus, der keine Alkalien aufnahm, während die im Essexitmagma zunächst gebildeten Biotite u. basaltischen Augite bereits einen Teil der Alkalien aufnahmen. Mineralisch besteht der Sodalithsyenit aus 60 Anorthoklas (15 Orthoklas, 30 Albit, 15 Anorthit), 13 Diopsid, 5 Ägirinaugit, 10 Sodalith, 7 Magnetit, 2 barkevikitische Hornblende, 1,9 Titanit und 1,1 Apatit. Der Essexit ist zusammengesetzt aus: 25 Albit, 18 Anorthit, 10 Orthoklas, 2 Cancrinit, 30 basaltischem Augit, 8 Biotit, 4 Hornblende, 3 Magnetit. Zum Sodalithsyenit als Tiefengestein gehören die Trachydolerite als Cl- und SO_3-haltige Ergufsgesteine, ein Vertreter der ersteren, nämlich der *Hauynthephrit* vom Grofspriesener Schlofsberge hatte die Zus. 2 (Hanusch). Im Ganggefolge finden sich den Hauynophyren nahe kommende dunkle Gesteine, sowie Sodalithbostonite und -gauteïte:

	SiO_2	TiO_2	P_2O_5	CO_2	Cl	SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO
1.	49,335	0,81	0,61	1,21	Sp.	Sp.	16,50	7,92	2,41	0,98	8,04
2.	51,40	0,55	0,69	0,20	0,30		18,54	2,85	4,69	0,46	7,25

	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O (chem. geb.)	H_2O (hygrosk.)	Summe	D.
1.	2,66	3,42	5,20	2,27	—	101,365	2,631
2.	1,35	4,40	6,72	0,68	0,12	100,20	2,745.

(Tschermak's Mitt. **21**. 157—70.) Etzold.

E. Wittich, *Über Blasenzüge aus dem Melaphyr.* Aus dem Melaphyr von Darmstadt lassen sich gelegentlich leicht 5—20 cm dicke u. bis 40 cm hohe Säulen lösen, die entschieden Kontraktionsgebilde sind. Neben denselben wurden Blasen beobachtet, die sich, perlschnurartig aneinander gereiht, in geraden oder gebogenen Linien nach oben ziehen und nicht selten so zusammenhäufen, dafs bis 25 cm dicke und mindestens bis 30 cm hohe, oft sich oben und unten verjüngende Cylinder von blasiger, glasreicher Gesteinsmasse entstehen. Ist schon das ganze Gestein stark verwittert, wie Analyse 1 zeigt, so sind die von Gasporen erfüllten MM. der Verwitterung besonders ausgesetzt, so dafs deren Analyse 2 fast nur noch Fe_2O_3, Al_2O_3 und SiO_2 ergiebt:

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	C_2O	$Na_2O + K_2O$	H_2O	Summe
1.	45,10	25,01	0,50	6,6	6,7	4,6	—	11,0	99,51
2.	82,49	11,65		0,23	0,51	—	3,00	2,09	99,97

(Tschermak's Mitt. **21**. 185—90.) Etzold.

F. Becke, *Einige Bemerkungen über die Einschlüsse des Granits von Flamanville.* C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 306 hat Leclerc eine Reihe von Analysen des Granits von Flamanville veröffentlicht und dieselben im Michel-Lévy'schen Sinne, dafs nämlich der Granit sein Dach eingeschmolzen habe, zu deuten gesucht. Dem

vermuteten Assimilierungsvorgang gegenüber weist Vf. darauf hin, daſs nicht nur SiO_2 und die Alkalien zu-, die Al_2O_3 aber abgenommen haben, sondern daſs gleichzeitig CaO und MgO eine Zu-, Eisen aber eine Abnahme erkennen läſst Mit der Feldspatisierung wäre also eine Zuwanderung von CaO und MgO verknüpft, was nicht wahrscheinlich ist, da sich diese Stoffe gewöhnlich als Silikate zuerst ausscheiden. Vergleicht man die feldspatisierten Einschlüsse mit dem Granitmagma selbst, so zeigt sich zum Teil der nämliche Unterschied wie zwischen den basischen Ausscheidungen und dem Muttergestein. ·Hiernach scheinen zwei Arten von Einschlüssen vorzuliegen, einmal als solche erkennbare Hornfelseinschlüsse und dann basische Ausscheidungen Der Unterschied beider läſst sich besonders deutlich an einer Dreiecksprojektion, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei, demonstrieren. Ausdrücklich giebt Vf. zu, daſs die Deutung einiger der Analysen mit Hilfe von Assimilation möglich ist, während andere mehr für Differentiationen sprechen. (Tschermak's Mitt. 21. 230—37.) Etzold.

J. Morozewicz, *Über Mariupolit. ein extremes Glied der Eläolithsyenite.* Eläolithsyenite u. Pyroxenite lagern als stockartige M. zwischen Amphibolgranit u. Granitit im Kreise Mariupol am Oberlauf des östlichen Kaltschik (Nebenfluſs des Kalmius) am Asowschen Meer und sind innig verflochten, wobei letztere stets mittelkörnig, erstere bald grobkörnig, bald porpbyrartig, bald dicht auftreten und im letzteren Falle phonolithähnlich werden. In dieser dichten Varietät fand Kokscharow seinen Auerbachit. Vf beobachtete in den grobkörnigen, durch den Nephelin porphyrartigen Gesteinsvarietäten folgende Mineralien: Zirkon, Albit, Nephelin, Ägirin u. Lepidomelan. Der *Zirkon* ist auffallender Weise stärker zersetzt als die übrigen Gemengteile und hat die Zus. 1., somit ist der *Auerbachit* ein zersetzter Zirkon (Auslaugung von ZrO_2 und Hydratisation). Der *Ägirin* (Zus. 2.) ist fast reiner Jadeitägirin mit nur 3,5% isomorpher Metasilikatbeimischung. Der *Lepidomelan* (3.) fällt durch hohen Gehalt an Mg- und Na-Oxyden auf. Der *Nephelin* (4.) entspricht vollkommen der Thugutt'schen Formel $K_2Na_8Al_{10}Si_{11}O_{42}$. Der *Albit* (5.) ist von seltener Reinheit. Das ganze Gestein besitzt im Mittel die Zus. 6. Aus derselben ergiebt sich eine auffallende Armut an Oxyden zweiwertiger Metalle und an K_2O ($K_2O : Na_2O$ bei anderen Eläolithsyeniten selten über $2^1/_2$, hier 1 : 24), demnach liegt ein Natriumeläolithsyenit von noch nie beobachteter Reinheit vor, den Vf. als *Mariupolit* bezeichnen möchte, u. der peripher durch Nephelinabgabe zu nephelinfreiem Mariupolit wird. Mit dem Rockallit Judd's zusammen zeigt sich hier eine durch das gleichzeitige Vorhandensein von Albit und Ägirin und durch das Fehlen des Orthoklases charakterisierte Reihe von Gesteinen des Granitsyenittypus. Die quantitative Bestimmung der Mineralbestandteile des Mariupolits ergab 73,0 Albit, 14,0 Nephelin, 7,6 Ägirin, 4,0 Lepidomelan, 1,6 Zirkon. Bezüglich der Krystallisationsfolge zeigt sich, daſs Zirkon, Ägirin und Albit sich fast gleichzeitig auszuscheiden begannen, daſs der letztgenannte Bestandteil sich bis zum Erkalten des Magmas ausschied, und die Nephelinausscheidung später begann und eher aufhörte als die des Albits:

	ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	D.
1.	61,53	36,17	—	1,03	—	—	—	—	—	—	1,18	99.91	4,2
2.	—	51,47	2,29	30,25	1,22	0,29	0,54	0,32	Sp.	13.73	0,79	100 80	3,502
3.	—	33,26	11,70	24,60[1]	8,51	5,04[2]	—	3,00	7,78	2,46	2,50	98 85[3]	3,165
4.	—	43,33	33,97	0,30	—	—	0.12	—	5,40	16 07	0,96	100,15	2,625
5.	—	67,46	19.18	0,19	—	—	0,08	—	Sp.	12,07	0.64	99,62	2,622
6.	1,08	62,53	18,72	3,26	0,34	0,16	0 54	0,08	0,79	11,77	0,68	99,95	2,699.

[1]) inkl. TiO_2, [2]) inkl. Mn_2O_3, [3]) F. nicht bestimmt.

(Tschermak's Mitt. 21. 238—46.) Etzold.

T. L. Phipson, *Sandalinaöl.* Dasselbe ist eine Art Steinöl, welches zusammen mit W. aus einer Quelle in Santa Clara (Cuba) hervorbricht. Es hat nach Stokes die D. 0,901, riecht nach Cederholz, destilliert zwischen 230° und 330° über und scheint hauptsächlich aus Naphtalinderivaten zu bestehen. Bei der Zers. der Glucoside der Walnufs u. der Erdbeerwurzel durch Kochen mit verd. HCl hat Vf. eine geringe Menge Öl erhalten, welches denselben durchdringenden Geruch nach Cederholz besitzt; ähnlich verhalten sich Glucoside von Ampelopsis (Cissus quinquefolia). Nach dem Vf. ist dieses Öl wahrscheinlich mit dem Sandalinaöl identisch. (Chem. News **136**. 13. 11/7.) Böttger.

Thomas Gray, *Die Phenole aus Schieferöl.* Behufs Identifizierung der im Grünnaphtakreosot aus Schieferöl enthaltenen Phenole hat Vf. dieses Kreosot der fraktionierten Dest. unterworfen und die einzelnen Fraktionen teils in Nitroderivate, teils in Bromsubstitutionsprodukte übergeführt, aufserdem wurde das Kreosot nach der von Adrian (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 367) verbesserten Béhal-Choay'schen Methode auf Guajakol und Kreosol geprüft. Die Unters. ergab, dafs das Grünnaphtakreosot 5—6% Phenol und 12—15% o-Kresol enthält, im wesentlichen aber aus m-Kresol und den Xylenolen $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(OH)^4$ und $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(OH)^5$ besteht; p-Kresol u. Kreosol scheinen abwesend, Guajakol nur in sehr geringer Menge vorhanden zu sein. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 845—47. 30/6. [8/4.*].) Henle.

John Walter Leather, *Einige aufserordentlich salzreiche, indische Quellwässer.* (J. Chem. Soc. London **81**. 887—92. Juli. Indien. Dehra Dun. — C. **1902**. II. 230.) Fahrenhorst.

Rosenbusch, *Über Thermen und ihre geologischen Beziehungen.* Vf. meint bezüglich der Herkunft der Wärme der Thermen, dafs sich in den letzteren zum Teil jene Wärme oder direkt jenes Warmwasser finde, welches bei der Krystallisation des Magmas den Tiefengesteinen lange Zeit noch als überhitztes W. entweicht, und dem auch der Kontaktmetamorphismus und die Erzgänge zuzuschreiben sind. Die Ggw. seltener Elemente in den Thermalwässern u. deren Fehlen in den Austrittsgesteinen wird damit erklärt, dafs die Wässer Extrakte grofser Gesteinsmassen vorstellen, während zu einer Gesteinsanalyse nur ein winziges Stückchen verwendet wird. Bei den unl. Verbb. findet sich das umgekehrte Verhältnis. (Balneologische Centralzeitung **1901**. Nr. 45—49; Geol. Centralblatt **2**. 423. Ref. Knett.) Etzold.

W. W. Fisher, *Alkalihaltige Wässer aus dem unteren grünen Sandstein* (vgl. The Analyst **26**. 202; C. **1901**. II. 739). In ähnlicher Weise, wie der Kalkstein, liefert auch der grüne Sandstein an solchen Stellen, wo er durch mächtige Thonlager vor kontinuierlicher Auslaugung geschützt ist, beim Anbohren ein auffallend an Alkalien reiches W. Die Alkalien kommen als NaCl, Na_2SO_4 und Na_2CO_3 vor. Vf. belegt dieses durch Wasseranalysen aus der Gegend von Warborough, Newington, Wheatfield und Cheddington und giebt die Profile der betreffenden Gegenden. (The Analyst **27**. 212—19. Juli. [9/4.*].) Woy.

Analytische Chemie.

Dié, *Apparat zur gleichzeitigen Entnahme von Wasserproben für chemische und bakteriologische Untersuchung.* In einem Metallbogen *F* (Fig. 21) der unten einen genügend schweren Bleifufs hat, wird eine 1 l fassende Glaskrause mit 45 cm weitem Halse durch den Bügel *A* festgehalten. Der Korkpfropfen *C* hat eine 12 cm weite Durchbohrung *B*, durch welche ein kurzes Rohr führt, das durch eine Kugel ver-

schlossen gehalten wird. Durch eine zweite Bohrung ist ein enges Metallrohr eingeführt, das eine Vorrichtung zum Festhalten eines sterilisierten 20 ccm fassenden Fläschchens *M* trägt. Im Rohr gleitet eine Metallstange, an welcher der aufgeschliffene Glasstopfen *D* befestigt ist. *E* ist ein Schwimmer, welcher leicht auf der den App. haltenden Schnur beweglich ist. Derselbe ist durch einen Faden mit der Kugel in *B* verbunden.

Zur Probenahme befestigt man das sterilisierte Fläschchen mit geschlossenem Stopfen in *M* und *D*, setzt den Pfropfen *C* auf die Krause auf, welche ihrerseits in den Bügel *F* eingespannt wird. *E* und die Kugel in *B* verbindet man durch einen Faden, der so lang ist, als die Tiefe beträgt, in welcher die Wasserprobe entnommen werden soll. Nunmehr nimmt man durch Emporziehen des Stabes den Stopfen *D* ab und senkt die Flasche in das Wasser ein. In der gewünschten Tiefe öffnet der Schwimmer automatisch die Öffnung *B*. Krause und Fläschchen füllen sich gleichzeitig. Man zieht den App. heraus, schliefst durch Herabschieben des Stabes das Fläschchen wieder und nimmt es nunmehr heraus. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 251—52. 15/7.) WOY.

Fig. 21.

K. W. Charitschkoff, *Über die fraktionierte Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Isopentan.* Vf. zeigt durch zahlreiche in 2 Tabellen zusammengestellte Verss., dafs das Verf. der fraktionierten Verbrennung nach WINKLER (über Palladiumasbest) zur *Analyse von Naturgas* nicht verwendbar ist. Er kommt auf Grund seiner Verss., die er mit Wasserstoff, Kohlenoxyd u. Isopentan angestellt hat, zu folgenden Schlüssen: 1. Reiner Wasserstoff verbrennt vollständig bei 80°, Kohlenoxyd bei ungefähr 290° u. Isopentan bei einer Temperatur über 315°. — 2. Stickstoff und andere indifferente Gase haben keinen Einflufs auf die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs. — 3. Eine Beimengung von CO u. Isopentan erhöht die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs bedeutend. — 4. Mischt man zum Wasserstoff das gleiche Volum Isopentan, so verbrennt es vollständig bei 200°, jedoch mit ihm auch 1,6—9,2 % Isopentan. — 5. Isopentan verbrennt sehr langsam, und behufs vollständiger Verbrennung mufs man es wiederholt durch die stark erhitzte Röhre mit Palladiumasbest leiten. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 461—65. 23/7. [9/4.] Grosny. Lab. d. Wladikawkas'schen Eisenbahn.) LUTZ.

C. B. Williams, *Bestimmung von Schwefelsäure in Böden.* Vf. hat durch Verss. nachgewiesen, dafs auch in Böden H_2SO_4 nur dann richtig bestimmt werden kann, wenn Fe und Al vor der Fällung mit $BaCl_2$ entfernt worden sind (vergl. LUNGE, Z. anal. Ch. **19**. 419, JANNASCH und RICHARDS, J. pr. Chem. [2] **39**. 321). Die von der Association of Official Agricultural Chemists vorgeschriebene Methode liefert um ca. 35 % zu niedrige Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 658-61. Juli. [13/3.] Chem. Lab. of the North Carolina Dep. of Agriculture.) ALEXANDER.

U. Antony, *Über die Bestimmung des Gesamtschwefels in Brennstoffen.* Vf. weist darauf hin, dafs die von DUBOIS (Bulletin de l'Association belge des chimistes **15**. 225; C. **1901**. II. 659) angegebene Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels

in Brennstoffen auch in ihren Einzelheiten vollständig dem vom Vf. und LUCCHESI angegebenen Verf. (vergl. Gaz. chim. ital. **29**. I. 181; **31**. II. 274; C **99**. II. 458; **1901**. II. 1177) entspricht. (Gaz. chim. ital. **32**. I. 572. 18/7. [22/4.] Pisa. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

A. Reitlinger, *Über die Bestimmung des Schwefels in der Steinkohle und in Pyriten*. Die gegenwärtig am häufigsten zur Bestimmung des Schwefels in den genannten Prodd. verwendeten Methoden von ESCHKA u. VON HUNDESHAGEN (Chem.-Ztg. **16**. 1070; C. **92**. II. 543) erfordern bei ihrer Ausführung viel Zeit. Es gelang dem Vf., eine schnell ausführbare Bestimmungsweise durch Vereinfachung der Methode von ANTONY u. LUCCHESI (Gaz. chim. ital. **29**. I. 181; C. **99**. II. 458) auszuarbeiten. 0,5 g Kohle in fein gepulverter Form werden sorgfältig mit 1 g MnO_2, $^1/_2$ g K_2CO_3 und $^1/_2$ g MgO gemischt. Das Gemenge wird im Platintiegel geglüht unter allmählicher Steigerung der Temperatur. Nach dem Abkühlen wirft man Tiegel nebst Inhalt in h. W., giebt 10 ccm konz. HCl hinzu, kocht bis zur Lsg des Nd., neutralisiert mit Ammoniak bis zur Ausscheidung des Ferrihydrats (aus der Kohle und dem MnO_2) und filtriert. Hierbei scheidet sich die Kieselsäure gleichfalls vollständig ab, wie besondere Verss. des Vf.'s darthun, und man erspart das zeitraubende Eindampfen mit HCl. Diese Schwefelbestimmungsmethode läfst sich noch dahin vereinfachen, dafs man zum Verbrennen der Kohle (0,5 g) ein Gemisch von $1^1/_2$ g MgO und $1^1/_2$ g MnO_2 nimmt. Die Operation des oxydierenden Glühens dauert etwa $^1/_2$ Stunde.

In gleicher Weise läfst sich auch der Schwefel in Pyriten bestimmen. Man nimmt in diesem Falle auf 0,5 g Erz 2 g MnO_2, 1 g K_2CO_3 und 1 g MgO. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 457—61. 23/7. Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

W. J. Dibdin und **R. G. Grimwood**, *Nachweis und Bestimmung minimaler Mengen von Schwefelwasserstoff in Steinkohlengas*. Läfst man das Gas aus einer feinen Spitze auf ein trockenes Bleipapier, welches durch Eintauchen in eine 12%ige Bleiacetatlösung und nachheriges Aussetzen einer Ammoniakatmosphäre erhalten wird, strömen, so kann noch 1 Vol. H_2S in 1 Milliarde Voll. Gas nachgewiesen werden. Bei gleicher Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases ist die Identität der Papierfärbung dem Abstande von der Ausströmungsspitze und dem H_2S-Gehalte proportional. Bei derartigen Verdünnungen versagt die Nitroprussidnatriumrk. vollständig, desgleichen das p-Amidodimethylanilin. (The Analyst **27**. 219—24. Juli. [9/4.*].) WOY.

G. Wyrouboff, *Über die Trennung des Berylliums*. Das Be läfst sich aus dem Smaragd ziemlich vollständig und rasch durch Kaliumbioxalat in Form des bereits von DEBRAY beschriebenen swl. Doppeloxalats, $Be_2O_3 \cdot 6C_2O_3 \cdot 3K_2O$, — 100 Tle. W. l. bei 15° 1,4 Tle. — abscheiden. Man schm. das Mineral mit KOH, entfernt die SiO_2, engt die Lsg. der Chloride auf ein kleines Volum ein u. fällt mit einer konz. Kaliumbioxalatlsg. Aus einem 14% Be enthaltenden Smaragd wurden auf diese Weise über 9% Al- u. Fe-freies Be gewonnen. Da das in W. swl. Doppeloxalat in verd. SS. ll. ist, und bei der Umsetzung freie HCl entsteht, so bleibt ein Teil des Salzes in Lsg. Die Ausbeute könnte vielleicht durch genaues Neutralisieren der Reaktionsfl. oder durch Zusatz von Natriumacetat noch ziemlich verbessert werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 733—34. 20/7.) DÜSTERBEHN.

A. Kolb, *Eine neue Fällungs- und Trennungsmethode für Thorerde*. Aus Monazitsand gewonnenes rohes *Thorsulfat* enthält als Verunreinigungen neben etwas Eisenoxyd und Phosphorsäure wesentlich nur andere seltene Erden, die für die Darst. reinen Thornitrats durch mühselige Operationen entfernt werden müssen. Da die

verschiedenen seltenen Erdmetalle der Hauptsache nach nur durch die etwas stärkeren basischen Eigenschaften ihrer Oxyde vom *Thor* unterschieden sind, fand Vf. in organischen Basen, speziell im Anilin ein Mittel, von welchem zwar Thorhydroxyd, nicht aber die Hydroxyde der Cerit- und Yttermetalle aus den Lsgg. der Chloride oder Nitrate gefällt werden. *Zirkonhydroxyd* fällt mit Thorhydroxyd zusammen aus; beide können aber durch Dimethylamin geschieden werden. Die Fällung des Thorhydroxyds geschieht nach möglichst weitgehender Neutralisation mit Ammoniak (die Ammonsalze begünstigen die Ausfällung der kolloiden Ndd.) durch tropfenweises Versetzen der sd. Lsg. mit Anilin, solange bis eine Trübung bestehen bleibt; dann wird mit W. verd. und der Nd. mit anilinhaltigem W. ausgewaschen; die violettrötliche Farbe (von etwas Farbstoff herrührend) verschwindet beim Glühen. Die analytischen Belege erweisen die Anwendbarkeit der Methode für die Trennung reiner Thorerde von *Cererde*. Bei der Abscheidung von Thorhydroxyd aus technischem Thorsulfat stellt man zuerst das Hydroxyd durch Fällen mit Ammoniak dar; löst dasselbe in Salzsäure, reduziert Eisenoxyd- u. Cerioxydverbb. mit SO_2 oder H_2S u. fällt dann erst mit NH_3 u. Anilin. Den nebenher gebildeten Farbstoff wandelt man am besten durch rauch. Schwefelsäure in Pikrinsäure um. Sulfate eignen sich für die Trennungsmethode des Vf. nicht. (Wird fortgesetzt.) (J. pr. Chem. [2] **66**. 59 bis 64. 28/6 Darmstadt. Techn. Hochschule. Lab. von W. Staedel.) Rassow.

Felix Bischoff, *Beiträge zu der Analyse des Eisens.* Es ist eine allgemein bekannte und allerseits beklagte Thatsache, dafs nur ausnahmsweise Analysen ein und desselben Eisens, wenn sie von zwei verschiedenen Laboratorien herrühren, so ausreichende Übereinstimmung in ihren Resultaten zeigen, wie es das thatsächliche Bedürfnis verlangt. Das ist auch bei Chemikern allerersten Ranges der Fall. Vf. glaubt nicht, dafs durch die Forderung, es sollten nur ganz bestimmt und zu vereinbarende Methoden angewendet werden, die gewünschte Übereinstimmung erzielt werden kann. Dagegen sollte man genau nach den Ursachen forschen, aus welchen, abweichend von anderen chemischen Analysen, bei der Eisenanalyse so grofse Differenzen entstehen, und sich genau umsehen, was zu deren Vermeidung notwendig ist. Die Hauptschwierigkeit sieht Vf. in der ungleichmäfsigen Zus. des Eisens und der Schwierigkeit der Probenahme. Bei der Verteilung der Einzelproben an die verschiedenen Laboratorien müssen die relativen Mengen von groben u. feinen Spänen und Pulver dieselben bleiben. Man nehme von vornherein eine so grofse Menge Probematerial ab, dafs man mit voller Sicherheit für alle davon zu fertigenden Analysen ausreicht. Vf. bespricht nun eingehend die Anforderungen, welche ein Laboratorium für Eisenanalysen hinsichtlich seiner Einrichtung erfüllen mufs und geht dann auf die Ausführung der Analysen selbst ein. Als höchste zulässige Abweichungen bei genauen Betriebsanalysen stellt er folgende Skala auf (siehe folgende Seite).

Zur Einwage verwendet Vf. besondere Gewichte aus Aluminium, auf denen das zu bestimmende Element, dessen Wägeform und der Multiplikator zur Umrechnung der erhaltenen Endwägung auf % Eisen eingeprägt sind. Die Einwagen sind für Al: 10,679 g Eisen ($Al_2O_3 \times 5$), für As: 9,677 g ($Mg_2\ As_2O_7 \times 5$), für C: 5,454 g ($CO_2 \times 5$), für Cr: 3,431 g ($Cr_2O_3 \times 20$), für Cu: 7,985 g ($Cu_2S \times 10$), für Mn: 3,603 g ($Mn_3O_4 \times 20$), für Mo: 4,999 g ($MoS_3 \times 10$), für Ni: 7,866 g ($NiO \times 5$), für P: 13,964 g ($Mg_2P_2O_7 \times 2$), für S: 6,867 g ($BaSO_4 \times 2$), für Si: 4,667 g ($SiO_2 \times 10$), für Ti: 6,116 g ($TiO_2 \times 10$), für W: 3,965 g ($WO_3 \times 20$). Vf. behandelt nunmehr Details der C-P-Mn-Cu-As-S-Bestimmung. Die bei der Entbindung des Schwefels aus Eisen als H_2S stets auftretende organische Schwefelverb. ist nicht CS_2, möglicherweise eine CS_2-Wasserstoffverb. Überhaupt sind die bei der Auflösung des Eisens sich entwickelnden Gase bis jetzt noch kaum Gegenstand besonderer genauerer Unters. gewesen. 53 vollständige Analysen verschiedenster Eisensorten werden

Höchstzulässige Abweichungen bei genauen Betriebsanalysen

Bei gefundenem Gehalt in %	C	As, Cu, P, S, Si	Al, Cr, Mn, Mo, Ni, W.
0,000—0,008		0,001	0,002
0,008—0,015	0,002	0,002	0,003
0,015—0,025		0,002	0,003
0,025—0,050	0,003	0,003	0,004
0,050—0,075	0,003	0,004	0,006
0,075—0,100	0,004	0,004	0,006
0,100—0,125	0,004	0,005	0,007
0,125—0,150	0,005	0,006	0,007
0,150—0,175	0,005	0,006	0,008
0,175—0,200	0,006	0,007	0,009
0,200—0,250	0,007	0,008	0,011
0,250—0,300	0,008	0,009	0,013
0,300—0,350	0,009	0,010	0,015
0,350—0,400	0,010	0,012	0,017
0,400—0,450	0,011	0,014	0,019
0,450—0,500	0,012	0,016	0,021
0,500—0,600	0,013	0,019	0,025
0,600—0,700	0,015	0,022	0,029
0,700—0,800	0,017	0,025	0,033
0,800—0,900	0,019	0,028	0,037
0,900—1,000	0,020	0,030	0,040
über 1,000	2 %	3 %	4 %
	des gefundenen Gehaltes in %		

in einer besonderen Tabelle mitgeteilt. (Stahl u. Eisen **22**. 719—27 u. 754—59. 1/7. und 15/7. Duisburg.) Woy.

John V. R. Stehman, *Die Anwendung der Eschka'schen Methode auf Roheisen.* Vf. hat an verschiedenen Roheisensorten die Anwendbarkeit der Eschka'schen Methode zur Bestimmung von Schwefel (Schmelzen mit Gemischen von MgO und Na_2CO_3) erprobt. Es wird die folgende Ausführungsweise empfohlen:

3 g der sehr fein gepulverten Probe (Feinheit des Siebes mehr als 50 Maschen) werden im Platintiegel mit 3 g der basischen Mischung (2 Teile MgO und 1 Teil Na_2CO_3 oder 4 Teile MgO, 1 Teil Na_2CO_3 und 1 Teil K_2CO_3) 1 Stunde lang auf volle Rotglut erhitzt. Die Schmelze wird mit h. W. ausgezogen. Der Lsg. werden 10 ccm Bromwasser, dessen S-Gehalt ermittelt worden ist, zugesetzt und 15 Minuten lang gekocht. Dann wird filtriert, der Rückstand mit h. W. ausgewaschen, 1,5 ccm konz. HCl zugefügt, durch Kochen Brom vertrieben und durch 10 ccm 10%iger $BaCl_2$-Lsg. der Schwefel gefällt. — Es mufs dafür Sorge getragen werden, dafs die Flammengase mit dem Tiegelinhalte nicht in Berührung kommen können. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 644—49. Juli. [11/4.] Lab. of the E. C. G. Brooke Iron Co. Birdsboro. Pa.) Alexander.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 8i. Nr. 133144 vom 31/3. 1901. [4/8. 1902].

Viscose Syndicate lim., London, *Verfahren zur Reinigung von Cellulosexanthogenat.* Das aus der Einw. von Ätzalkali u. Schwefelkohlenstoff auf Cellulose

entstandene Rohprod. wird mit schwachen SS. im Überschufs, wie *Essigsäure*, *Milchsäure*, *Ameisensäure*, behandelt, wobei das Natriumsalz der *Cellulosexanthogensäure* unangegriffen bleibt, während die Nebenprodd. vollständig zers. werden. Das Verf. kann auch in der Weise ausgeführt werden, dafs man das Rohprod. gleichzeitig mit den schwachen SS. im Überschufs und einem neutralen wasserentziehenden Mittel, wie Kochsalz, A., behandelt und das gefällte Salz der Cellulosexanthogensäure wieder in W. löst.

Kl. 8i. Nr. 133456 vom 17/8. 98. [5/8. 1902].

J. P. Bemberg, Baumwoll-Industrie-Gesellschaft, Ohde bei Barmen-Rittershausen, *Verfahren zur Erzeugung von steifer Appretur auf Baumwolle unter Vorbehandlung mit Bleichmitteln mit oder ohne Benutzung von Dampf, Seife oder Kalk und nachfolgendem Mercerisieren unter Spannung.* Die Baumwolle wird bis zur oberflächlichen Veränderung der Fasern mit Chlorkalk oder anderen oxydierend wirkenden Bleichmitteln behandelt u. unter Anwendung von Spannung mercerisiert. Nach dieser Behandlung liegen die einzelnen Fasern des Fadens nicht mehr lose umeinander, sondern sie bilden einen massiven Fadenkörper, und man erhält ein hartes, steifes und festes, der Leinenfaser ähnliches Produkt.

Kl. 8k. Nr. 133480 vom 2/7. 1901. [1/8. 1902].

Pick, Lange & Co., Amsterdam, *Verfahren zur Herstellung echter Färbungen auf der Wollfaser mittels Azofarbstoffen aus p-Kresol und Naphtylaminsulfosäuren.* Die Färbungen der Azofarbstoffe aus *p-Kresol* und *Naphtylaminsulfosäuren* 1,4, 1,5, 2,5, 2,6, 2,7 u. 2,8 werden entweder für sich allein oder in Mischung untereinander oder mit anderen Farbstoffen mit Chromsäure oder chromsauren Salzen mit oder ohne Zusatz einer S. behandelt, wodurch walk- und lichtechte, violett bis violettschwarze Farbtöne erhalten werden.

Kl. 12m. Nr. 133736 vom 2/5. 1901. [1/8. 1902].

Peter Spence & sons lim., Manchester, *Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Natriumbichromat und Natriumbicarbonat.* Eine in der bisher üblichen Weise durch Auslaugen der Chromatschmelze oder sonstwie hergestellte Natriumchromatlsg. wird mit Ammoniak und Kohlensäure behandelt, bis die Hälfte oder annähernd die Hälfte des Natriums als Natriumcarbonat niedergeschlagen worden ist, worauf der Nd. entfernt u. aus der entstandenen Lsg. von Ammoniumchromat u. Natriumchromat das Ammoniak ausgetrieben und dadurch eine Lsg. von Natriumbichromat erhalten wird, welche bis zur erwünschten Stärke konz. wird.

Kl. 12o. Nr. 133758 vom 19/3. 1901. [2/8. 1902].

(Zus.-Pat. zu Nr. 116637 vom 11/9. 98.; C. **1901**. I. 148.)

Gesellschaft Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H., Holzminden, *Verfahren zur Darstellung von Jononderivaten.* Man erhält die einzelnen, entweder der α- oder der β-Reihe angehörenden Isomeren von Jononhomologen, wenn man ein einzelnes der isomeren Cyklocitrale mit homologen oder substituierten Acetonen kondensiert. Die Prodd. besitzen folgende Eigenschaften:

α-Methyljonon, Kp_{20}. 140—150° (unkorr.), D^{20}. 0,925—0,931.

β-Methyljonon, Kp_{20}. 140—155° (unkorr.), D^{20}. 0,935—0,938.

α-Dimethyljonon, aus α-Cyklocitral und Methylisopropylketon, Kp_{20}. 145—160° (unkorr.), D^{20}. 0,915—0,924.

β-Dimethyljonon, Kp_{20}. 155—165° (unkorr.), D^{18}. 0,927—0,935.

α-Propenyljonon (aus α-Cyklocitral und Mesityloxyd), Kp_{18}. 155—165° (unkorr.), D^{20}. 0,935—0,940.

β-Propenyljonon, Kp_{18}. 160—172° (unkorr.), D^{20}. 0,940—0,945.

α-Isoamylenjonon (aus Cyklocitral u. Methylheptenon), Kp_{15}. 165—175°, D^{20}. 0,930 bis 0,935.

β-Isoamylenjonon, Kp_{15}. 170—180° (unkorr.), D^{20}. 0,940 - 0,945.

β-Acetyljonon (aus *β*-Cyklocitral u. Acetylaceton), Kp_{20}. 165—175°, D^{20}. 1,00—1,05. Das als Ausgangsmaterial verwendete *α-Cyklocitral* wird aus dem Gemisch mit *β*-Cyklocitral durch Behandlung mit Natriumamalgam u. Essigsäure gewonnen; dabei geht *β-Cyklocitral* in eine hochsiedende, wahrscheinlich dimolekulare Verb., F. 129°, über, während *α*-Cyklocitral unverändert bleibt. Das Semicarbazon des *α*-Cyklocitrals schmilzt bei 206°.

Kl. 12q. Nr. 131402 vom 17/4. 1901. [31/7. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des β-Methylanthrachinons*. Die Darst. dieser neuen *Halogenmethylanthrachinone* geschieht, indem man *Mono-* oder *Diamido-*, sowie *Mono-* oder *Dialphylamidomethylanthrachinone* mit Halogenen oder Halogen entwickelnden Substanzen behandelt und das eventuell überschüssige und locker gebundene Halogen durch Einw. von W. oder Natriumsulfit entfernt. Gemäfs Pat. 131873 u. Pat. 131528 (vgl. C. **1902**. I. 1428 u. 1383) ergeben die Halogenderivate durch Kondensation mit aromatischen Aminen und darauffolgendes Sulfieren violettblaue bis grüne, sauer färbende Farbstoffe. Durch Erhitzen mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure in Ggw. von Borsäure entstehen blauviolette bis blaugrüne, beizenfärbende Farbstoffe, wobei die Monoamidoverbb. die röteren, die Diamidoverbb. die blaueren Nüancen liefern. Durch Erhitzen der Halogenverbb. mit Schwefelnatrium u. Schwefel erhält man substantive Baumwollfarbstoffe.

Monobrommonoamidomethylanthrachinon aus Monoamido-*β*-methylanthrachinon durch direktes Behandeln mit Brom; aus Eg. in schönen, braunroten Nadeln, F. 215 bis 216° (unkorr.).

Tribromdiamido-β-methylanthrachinon aus 1,5-Diamido-*β*-methylanthrachinon (erhalten durch Einw. eines Gemisches von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf *β*-Methylanthrachinon, Extrahieren der isomeren *Dinitromethylanthrachinone* mit Eg., A. etc. u. Reduzieren des unl. Nitrokörpers mittels Schwefelnatrium); aus Nitrobenzol in schönen, dunkelroten Nadeln mit Metallglanz, welche bei 300° noch nicht schmelzen.

In gleicher Weise verhalten sich beim Bromieren die aus den vorstehend genannten, isomeren Dinitromethylanthrachinonen erhältlichen *Diamidomethylanthrachinone*. Ebenso verhält sich das aus Mononitromethylanthrachinon durch Erhitzen mit p-Toluidin erhältliche Monoalphylidomethylanthrachinon oder das aus den Dinitromethylanthrachinonen durch Erhitzen mit p-Toluidin erhältliche Dialphylidomethylanthrachinon beim Bromieren. Im ersteren Fall erhält man ein hellrotes Pulver, welches sich in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe löst, die beim Erwärmen gelbbraun wird; in borsäurehaltiger Schwefelsäure löst es sich mit roter, beim Erwärmen mit violettroter, in Anilin mit kirschroter Farbe. Im letzteren Fall bekommt man ein dunkelrotes Pulver, welches in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber, beim Erwärmen mit olivgrüner, in borsäurehaltiger Schwefelsäure mit violettblauer, beim Erwärmen mit grüner, in k. Anilin mit weinroter Farbe l. ist.

Monochlormonoamido-β-methylanthrachinon aus Monoamido-*β*-methylanthrachinon in Chlf.-Lsg. durch Behandeln mit Chlor; aus Eg. schöne, rote Nadeln, F. 255—256° (backt etwas bei 245° zusammen).

Trichlordiamidomethylanthrachinon, analog dem entsprechenden Tribromderivat erhalten; aus Nitrobenzol rote, glänzende Krystalle, welche bei 300° noch nicht schm.

In gleicher Weise erhält man aus *1,5-Ditoluido-β-methylanthrachinon* ein Chlorderivat, welches sich in konz. Schwefelsäure mit trübe oliver, in borsäurehaltiger Schwefelsäure mit violetter, beim Erwärmen mit grüner, in k. Anilin mit fuchsinroter Farbe löst. Das entsprechende aus Monoalphylidomethylanthrachinon erhaltene Chlorderivat löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber, beim Erwärmen mit

gelbroter, in k. Anilin mit kermesroter Farbe. Bei Steigerung der Menge Chlor bei Darst. der vorgenannten Chlorderivate erhält man höher chlorierte Prodd., die sich von den niederer chlorierten Prodd. durch gelbere Farbe u. gröſsere Löslichkeit unterscheiden.

Behandelt man in Chlf. suspendiertes Monoamino-β-methylanthrachinon so lange mit Chlor, als noch Gewichtszunahme erfolgt, so bleibt das entstandene Chlorderivat in Lsg. Durch Abdampfen des Chlf. u. Anrühren der M. mit A. u. W. erhält man ein hellgelbes Pulver, das in allen Lösungsmitteln schon in der Kälte sll. ist. Dieses hoch chlorierte Prod., welches auch am Stickstoff chloriert zu sein scheint, kann durch Kochen mit Natriumsulfitlösung in das obige Monochlormonoamido-β-methylanthrachinon übergeführt werden, wobei anscheinend nur die am Stickstoff gebundenen Chloratome entfernt werden.

Genau so verhält sich das aus Diamido-β-methylanthrachinon erhältliche, etwas dunkler aussehende hochchlorierte Prod.

Anstatt Chlf. können auch die anderen üblichen Verdünnungsmittel, wie Eg., Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol etc. bei der Darst. der Halogenderivate verwendet werden.

Kl. 22a. Nr. 133466 vom 22/5. 1900. [1/8. 1902].

(Zus.-Pat. zu Nr. 132511 vom 11/5. 1900, vergl. S. 170).

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe aus β-Amidonaphtolsulfosäuren.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daſs man anstatt Phosgen hier *Schwefelkohlenstoff* auf solche Azofarbstoffe einwirken läſst, welche durch Kombination eines Mol. Diazoverb. mit einem Mol. einer solchen β-Amidonaphtolsulfosäure, welche die Amidogruppe nicht in Ortho- oder Metastellung zur Hydroxylgruppe enthält, in alkal. Lsg. erhältlich sind.

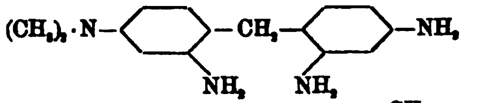
Kl. 22a. Nr. 133714 vom 8/12. 99. [1/8. 1902].

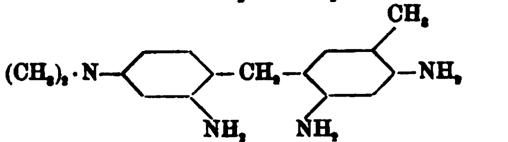
Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung substantiver grüner bis blaugrüner Trisazofarbstoffe.* Läſst man auf den aus den Diazoverbb. der *p-Nitranilin-o-sulfosäure*, bezw. *-o-carbonsäure* mit der *Amidonaphtoldisulfosäure K* dargestellten o-Amidoazofarbstoff molekulare Mengen Tetrazodiphenyl einwirken und kombiniert das entstandene Zwischenprod. mit Phenolen oder dessen Carbonsäuren (*Salicylsäure*, *Oxytoluylsäuren*), so erhält man Farbstoffe, die Baumwolle ohne Beize in kochsalzhaltigem alkalischen Bade grün bis blaugrün färben. Gegenüber den analog zusammengesetzten Farbstoffen aus dem nicht substituierten *p-Nitranilin* (vgl. engl. Patent 515/94) sind die nach dem gekennzeichneten Verf. dargestellten durch gröſsere Löslichkeit ausgezeichnet. Während die Farbstoffe des englischen Patentes in dem Färbebade ausfallen und unegale Färbungen erzeugen, erhält man mit den neuen Farbstoffen sehr schöne egale Nüancen, die zudem noch gegenüber dem Farbstoff *Diamingrün* des Handels durch bessere Licht- und Alkaliechtheit ausgezeichnet sind.

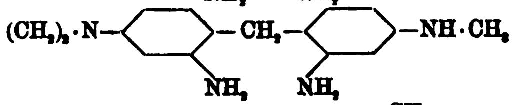
Kl. 22b. Nr. 133709 vom 7/4. 1900. [1/8. 1902].

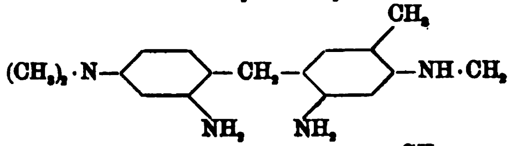
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung unsymmetrisch alkylierter Diamidoakridinfarbstoffe. Diorthodiparatetramidodiphenylmethanbasen*, bezw. Homologe derselben, welche in den paraständigen Amidogruppen trialkyliert oder unsymmetrisch dialkyliert sind, werden mit Ammoniak abspaltenden Mitteln erhitzt, und die so erhaltenen Akridinleukobasen zu den Farbstoffen oxydiert. Von diesen Basen sind besonders folgende als wertvoll erkannt:

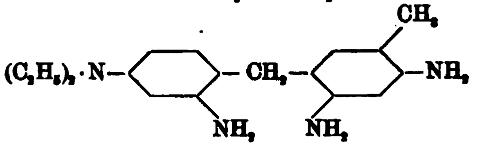
1. *Dimethyltetraamidodiphenylmethan* (I.) (aus Toluol umkrystallisiert, F. 188 bis 190°). — 2. *Dimethyltetraamidophenyl-o-tolylmethan* (II.) (aus Chlf. in Blättchen, F. 177°). — 3. *Trimethyltetraamidodiphenylmethan* (III.) (aus Toluol umkrystallisiert, F. 95°). — 4. *Trimethyltetraamidophenyl-o-tolylmethan* (IV.) (aus Toluol in Blättchen, F. 155°). — 5. *Diäthyltetraamidophenyl-o-tolylmethan* (V.) (aus Alkohol in körnigen Krystallen, F. 122°).

I.


II.


III.


IV.


V.


Die Salze der genannten unsymmetrisch alkylierten Tetraamidodiphenylmethanbasen wandeln sich schon beim Kochen mit W. im offenen Kessel oder unter Druck in Akridinderivate um. Jedoch ist ein Zusatz von S. oder einem anderen Ammoniak abspaltenden Mittel, wie Chlorzink oder dergl., zur Beschleunigung u. Vervollständigung der Rk. von Vorteil. Die Oxydation der so erhaltenen Akridinleukobasen zu den entsprechenden Farbstoffen beginnt bereits durch den Luftsauerstoff. Zum Zwecke der Erzielung einer völligen Oxydation ist es in den meisten Fällen vorteilhaft, eines der bekannten Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, anzuwenden.

Die neuen Farbstoffe zeigen unter sich in bezug auf die Nüance nur geringe Differenzen. Sie färben alle Leder in schönen gelben Tönen an und sind alle in W. ll. mit orangegelber Farbe. Ihre wss. alkoh. Lsg. zeigt prachtvoll grüne Fluoreszenz. Die Farbstoffe werden sowohl in Lösung als auf den Ausfärbungen durch Mineralsäuren röter. Bei denjenigen Farbstoffen, welche von den monoalkylierten o-Toluylendiaminen derivieren, zeigt sich dieser Farbenumschlag jedoch nur in ganz geringem Maſse.

Kl. 22b. Nr. 133788 vom 6/10. 1901. [2/8. 1902].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung gelber und orangegelber Farbstoffe der Akridinreihe.* Gelbe und orangegelbe Farbstoffe der Akridinreihe werden erhalten, wenn man *Tetraamidoditolylmethan* bei Ggw. von überschüssiger Mineralsäure mit *Monochloressigsäure* oder den durch Erhitzen von Tetraamidoditolylmethan mit Salzsäure entstehenden Leukokörper oder endlich das durch Oxydation des Leukokörpers erhaltene Akridingelb mit Monochloressigsäure auf höhere Temperatur erhitzt. Ob bei dieser Rk. die Monochloressigsäure sich zunächst mit der Methanbase kondensiert, und dann erst Ringschlieſsung zum Akridinfarbstoff stattfindet, oder ob sich zuerst Akridingelb bildet und dieses dann mit Monochloressigsäure weiter reagiert, konnte bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Schluſs der Redaktion: den 4. August 1902.

Dodge, F. D. 591.
Doelter, C. 604. 605.
Dombrowski, S. 604.
Endres, R. 601.
Fischer, E. 578. 597.
Fischer, O. 601.
Fisher, W. W. 608.
Flürscheim, B. 583.
Fokin, S. 601.
Freund, M. 572.
Fromme, J. 604.
Gautier, A. 603.
Gley, E. 602.
Gomberg, M. 593.
Graebe, C. 593.
Gray, T. 608.
Grimwood, B. G. 610.
Grossmann, H. 576.
Guerbet, M. 567.
Hase, R. 557.
Hibsch, J. E. 605.
Hulett, G. A. 560.
Jörgensen, C. W. 567.
Johnson, T. B. 577.
Klages, A. 584. 587.
Koenigs, W. 600.
Kolb, A. 610.
Koss, M. 561.
Kostanecki, S. v. 595. 596.
Leather, J. W. 608.
Léger, E. 594.
Lépine, R. 603.
Levin, M. 564.
Liebermann, C. 588.
Linari, A. 580.
Locquin, R. 574.
Lutz, O. 567. 572.
Mac Cay, L. W. 559.
Meyer, R. J. 561.
Moissan, H. 563.
Morozewicz, J. 607.
Moser, A. 590.
Namjetkin, S. 589.
Nastjukow, A. M. 576.
Neuberg, C. 575.
Paul, L. 595.
Pelikan, A. 604.
Phipson, T. L. 608.
Pilz, F. 558.
Pissarshewski, L. 565.
Plattner, E. 596.
Purgotti, A. 581. 582.
Recoura, A. 561.
Reeb 602.
Reitlinger, A. 610.
Reverdin, F. 580.
Riiber, C. N. 588.
Roschdestwensky, M. 590.
Rosenbusch 608.
Sarosek, F. 602.
Schander, A. 572.
Schlagdenhauffen 602.
Seyewetz, A. 580.
Stehman, J. V. R. 612.
Stephani, O. 557.
Sterba 562.
Stockhausen, F. 600.
Tanatar, S. 564.
Taylor, T. M. 565.
Tschernewski, D. 602.
Tschitschibabin, A. E. 597.
Tüllner, H. 578.
Viard, G. 563.
Wacker, L. 594.
Wedekind, E. 558.
Wheeler, H. L. 577.
Williams, C. B. 609.
Wittich, E. 606.
Wyrouboff, G. 562. 610.
Zelinsky, N. 581. 588. 589. 590.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 11. August 1902.

6a. L. 15464. **Grün- und Darrmalz**, Verfahren zur Herstellung von — mittels einer geeigneten Behandlung der Hülsen der Getreidekörner von ihrer Weichung und Mälzung. Valentin Lapp, Leipzig-Lindenau. 27/4. 1901.

10b. H. 24244. **Brennstoff**, Verfahren zur Herstellung eines — aus bituminösen Schiefern. Friedrich Huppenbauer, Untertürkheim. 21/6. 1900.

12i. G. 15738. **Schwefelsäureanhydrid**, Röhrenapparat zur Herstellung von — nach dem Kontaktverfahren. Gesellschaft der Tentelew'schen Chemischen Fabrik, St. Petersburg. 25/5. 1901.

12k. B. 31097. **Hydroxylamin**, Verfahren zur elekrolytischen Darstellung von —; Zus. z. Anm. B. 29706. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 24/2. 1902.

12o. F. 13852. **Phenylglycin-o-carbonsäure**, Verfahren zur Darstellung von Esteramiden der —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 9/1. 1900.

18b. K. 21687. **Siliciumeisen**, Verfahren zur Herstellung von — mit hohem Siliciumgehalt im elektrischen Ofen. Charles Albert Keller, Paris. 29/7. 1901.

Klasse: 14. August 1902.

12a. T. 7548. **Flüssigkeiten**, Verfahren zum Verdampfen und Destillieren von — u. dgl. Eduard Theisen, Baden-Baden. 4/7. 1900.

12b. V. 4329. **Kalzinierofen**, Mechanischer — bzw. Sulfatofen. Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim. 11/8. 1900.

12d. M. 19475. **Eutektische Gemische**, Verfahren zur Trennung von flüssigen —. Dr. Leo Marckwald, Charlottenburg. 27/3. 1901.

12o. M. 19474. **o- und p-Chlornitrobenzol**, Verfahren zur Trennung von —. Dr. Leo Marckwald, Charlottenburg. 27/3. 1901.

12o. M. 20062. **Halogenatome**, Verfahren zur Einführung einer bestimmten Zahl von — in flüssige organische Substanzen. Dr. Leo Marckwald, Charlottenburg. 25/7. 1901.

30h. H. 26485. **Hämoglobin-Präparat**, Verfahren zur Herstellung eines —. Friedrich Hanssen, Altona. 13/8. 1901.

40a. C. 10578. **Zinksulfid**, Verfahren zur Gewinnung von — aus zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken. Chemische Fabrik Innerste Thal, Langelsheim a. Harz. 3/8. 1902.

49f. K. 20398. **Blei-Antimon-Zinn-Lot**, Verfahren zur Herstellung desselben —. Karl Küppers, Aachen. 28/11. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse
Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die **60 mm breite Petitzeile** **25 Pfennige.**

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn in **Berlin**, NW. 6, Carlstr. 11.

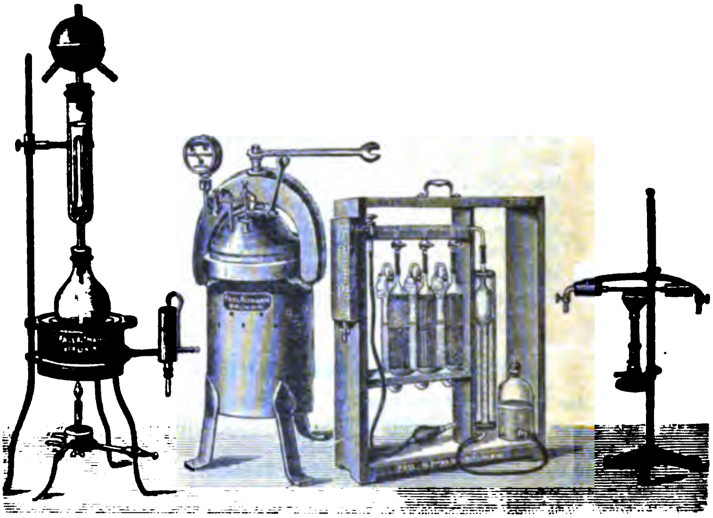
Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Patentanwalts-Bureau

A. Kuhnt & R. Deissler

BERLIN. N.W. 6.

Gegr. 1878

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Patent-Bureau Richard Lüders

Patentanwälte Dr. B. Alexander-Katz und A. Ohnimus.

GÖRLITZ. BERLIN NW. 7, MITTELSTR. 24.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Theil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 9. 1902. Bd. II.
S. 617 – 672.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. Henle in Hattenheim. — Dr. Hönigsberger in Berlin. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Arthur Marshall, Die Verhältnisse der Atomgewichte 617. — W. Plotnikow, Leitvermögen von Lösungen etc. 617. — Herman Schlundt, Relative Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen etc. 617. — Harold A. Wilson, Gesetze der Elektrolyse von Alkalisalzdämpfen 618. — Berthelot, Elektrolytische Wirkungen von Säure-Alkaliketten 618. — F. W. Küster u. Woldemar Hommel, Elektrochemisches Verhalten des Schwefels 618. — R. Luther, Über Normalelemente 619. — W. Jäger, Über Normalelemente 619. — W. Hittorf, Das Verhalten der Diaphragmen etc. 620. — Theodore W. Richards u. George W. Heimrod, Genauigkeit des verbesserten Voltameters 620. — Erich Müller u. O. Friedberger, Die Darstellung der freien Überjodsäure durch Elektrolyse 621. — F. A. H. Schreinemakers, Dampfdrucke im System: Wasser, Aceton und Phenol 621. — Jacques Loeb, Ist die Wirkung der Ionen eine Funktion ihrer elektrischen Ladung? 622. — Wilder D. Bancroft, Synthetische Analyse von festen Phasen 622. — J. E. Trevor, Eine Ableitung der Phasenregel 623. — Wilder D. Bancroft, Beschränkungen des Massenwirkungsgesetzes 623. — Paul Saurel, Stabilität des Gleichgewichtes etc. 623; Fundamentalgleichungen des multiplen Punktes 623. — C. Barus, Freiwillige Kernbildung etc. 623. — Hans Jahn, Entwurf einer erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen 623. — Eug. Charabot u. J. Rocherolles, Gleichzeitige Destillation zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten 625. — Meyer Wilderman, Geschwindigkeit der Reaktion, bevor vollständiges Gleichgewicht und der Übergangspunkt erreicht sind 625. — G. Bruni und M. Padoa, Bildung von Mischkrystallen etc. 625. — E. H. Riesenfeld Über den Molekularzustand von Jodkalium in Phenol 626. — H. T. Barnes und H. L. Cooke, Umwandlung des Zinksulfats 627. — E. van de Stadt, Bernsteinsäure- und Phtalsäureanhydrid etc. 627.

Anorganische Chemie. C. Graebe, Beständigkeit der Hypochlorite etc. 628. — K. Kellner, Verhalten von Brom etc. 628. — Arthur M. Herbert, Einfluſs der Anwesenheit von Wasserstoff etc. 628. — Hugh Ramage, Spektra von Kalium, Rubidium und Cäsium 629. — G. Wyrouboff, Noch einige Worte zur Meigen'schen Reaktion 629. — L. C. Jones, Die Einwirkung von Kohlendioxyd etc. 629. — Geoffrey Martin, Bemerkungen zu A. Bach: Einwirkung von H_2O_2 auf Permangansäure 630. — Georges Viard,

Über die Fällung der Chloride und Bromide des Kadmiums, Quecksilbers und Zinns durch Schwefelsäure 630.

Organische Chemie. G. Wyrouboff, Die Krystallform des Didymoxalats 631; Berylliumoxalate 631. — Richard Willstätter und Walter Kahn, Einwirkung organischer Säureester auf tertiäre Basen 632. — F. Krafft, Über Bildung kolloidaler Hohlkörper etc. 632. — F. Krafft und R. Funcke, Über Bildung kolloidaler Hohlkörper etc. 633. — Richard Willstätter, Über Betaïnchloraurat 633. — Julius Wohlgemuth, Verhalten der α-Glucoheptose im tierischen Organismus 634. — A. Hantzsch, Strukturisomerie bei Salzen 636. — Paul Sabatier u. J. B. Senderens, Reduktion verschiedener Nitroverbb. etc. 636. — Franz Sachs u. R. Kempf, Über den 2,4-Dinitrobenzaldehyd 636. — A. Coppadoro, Über die Affinitätsgröße von halogenierten Oxybenzoësäuren im Verhältnis zu ihrer Konstitution 638. — C. Graebe u. S. Rostovzeff, Über die Hofmann'sche Reaktion 639. — J. Kondakow, Zur Frage über die isomeren Umwandlungen in der Thujylreihe etc. 641. — Emerson R. Miller, Über das ätherische Öl von Asarum arifolium 641. — C. Graebe u. R. Gnehm jr., Über Chrysodiphensäure 642. — R. Pschorr und J. Schröter, Über 9-Aminophenanthren 642. — R. Pschorr, Über das 9-Amino-10-oxyphenanthren etc. 643. — R. Pschorr u. F. Brüggemann, Über einige Derivate des Desylamins etc. 645. — Giuseppe Plancher, Über einige Kondensationsprodukte des Pyrrols 646. — Carlo Palazzo, Einwirkung von Hydroxylamin etc. 646. — Rudolf Camps, Über einige Harnstoffe, Thioharnstoffe etc. 647; Über die drei isomeren Cyanide des Pyridins 649. — F. M. Litterscheid, Verbb. des Chinolins und Isochinolins mit Kupferrhodanid etc. 649. — F. Ullmann u. C. Baezner, Über Akridinsynthesen etc. 650. — Richard Willstätter und Ernest Fourneau, Zur Kenntnis des Lupinins 650. — Richard Bauer, Einwirkung gespannter Wasserdämpfe auf Keratin 650. — C. H. L. Schmidt, Zur Kenntnis der Jodierungsprodukte der Albuminstoffe 651.

Physiologische Chemie. A. Tschirch u. J. Cremer, Über Elemi 651. — Richard Kissling, Zur Chemie des Tabaks 652. — A. Bach u. R. Chodat, Unterss. über die Rolle der Peroxyde etc. 652. — Oscar Loew, Spielt Wasserstoffsuperoxyd eine Rolle in der lebenden Zelle? 653. — N. Alberto Barbieri, Versuch einer unmittelbaren Analyse des Nervengewebes 653. — Paul Jensen, Weitere Unterss. über das Herzglykogen 653. — W. Fahrion, Zur Kenntnis des Glutinpeptons 654. — C. Phisalix, Vergleichende Unters. der Hämatolyse durch die Gifte beim Hund und Kaninchen 655. — Otto Cohnheim, Weitere Mitteilungen über Eiweißresorption etc. 655; Der Mechanismus der Darmresorption bei den Oktopoden 655. — F. Kutscher u. J. Seemann, Zur Kenntnis der Verdauungsvorgänge im Dünndarm 656. — S. Salaskin, Über das Vorkommen des Albumosen, resp. Pepton spaltenden Fermentes (Erepsin von Cohnheim) in reinem Darmsafte von Hunden 656. — Paul Jensen, Über den Glykogenstoffwechsel des Herzens 656. — E. Salkowski, Über das Verhalten in den Magen eingeführter Harnsäure im Organismus 657.

Gärungschemie und Bakteriologie. A. Y. Grevillius, Keimapparat zur Erhaltung konstanter Feuchtigkeit im Keimbett während einer beliebig langen Zeit 658. — E. Salkowski, Über den Begriff des Trypsins 658. — C. Delezenne, Die mikrobischen Kinasen etc. 658. — J. M. Guillon, Über die Möglichkeit, den Mehltau und das Oïdium des Weinstockes durch eine einzige flüssige Behandlung zu bekämpfen 659.

Pharmazeutische Chemie. Auguste Lumière, Louis Lumière u. J. Chevrottier, Pharmakodynamische Eigenschaften einiger aromatischer Semicarbazide 659. — Ad. Engelbrecht, Gallogen, ein neues Darmadstringens 659. — B. Fischer und G. Fendler, Das Antimorphin Fromme 659. — Neue Arzneimittel etc. 660. — A. Wangerin, Über eine Identitätsreaktion des Apomorphins 660; Über den Helch'schen Pilocarpinnachweis etc. 660. — G. Fendler, Zusammensetzung des Mikrosols 661.

Mineralogische und geologische Chemie. J. H. van't Hoff und G. Bruni, Künstliche Darstellung von Pinnoit 661. — C. Rimatori, Der Prehnit etc. 662. — G. de Angelis d'Ossat, Über einige Mineralien aus Casal di Pari 662. — A. Lacroix, Grandidierit, ein neues Mineral 662. — G. Friedel, Anthophyllit 662. — O. C. Farrington, Einwirkung von Kupfersulfat auf Eisenmeteoriten 663.

Analytische Chemie. Paul Hasse, Zur Berechnung des spezifischen Gewichtes von Mischungen 663. — Em. Senft, Zum mikrochemischen Nachweise des Zuckers 663. — George T. Dougherty, Zur Eisenanalyse 664. — Otto Mühlhäuser, Über die beim Abfiltrieren von Schwefelzink entstehenden Trübungen 665. — A. B. Lyons, Eine neue Trennung von Brucin und Strychnin 665. — R. F. Young u. B. F. Baker, Bestimmung von Mineralölen etc. 665. — E. Ritter, Ein Nachtrag zu der Abhandlung: „Über die Methoden, die zur Abscheidung der Cholesterine aus den Fetten und zu ihrer quantitativen Bestimmung verwendbar sind" 665. — Utz, Zum Nachweise des Sesamöles 666. — Franz Soetbeer, Kontrolle der Blumenthal'schen Methode der Hippursäurebestimmung 666. — S. Dombrowski, Über den Mannit, die Nitrate und die Alkaloide der normalen Harne 666. — Alfred Wogrinz, Über die Jolles'sche quantitative Harnsäurebestimmung 666.

Technische Chemie. J. H. van't Hoff, Die Reinigung des Trinkwassers durch

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band II. Nr. 9. 27. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Arthur Marshall, *Die Verhältnisse der Atomgewichte.* Vf. weist auf einige, bisher noch nicht beobachtete unerklärte Regelmäfsigkeiten unter den Verhältnissen der Atomgewichte hin. Es verhält sich z. B. Cl : Br : Ag : J = 90 : 203 : 274 : 322. Bei Division dieser Zahlen durch 2,53868 erhält man die Atomgewichte. Ebenso ergeben Si : NH_4 : Na : K : Rb = 7 : 18 : 23 : 39 : 85 × 1,004 die Atomgewichte. V : Cr : Mn : Fe : Ni : Cu : Zn = 54 : 55 : 58 : 59 : 62 : 67 : 69 durch 1,0551 die Atomgewichte. Vf. glaubt, eine Beziehung zwischen diesen Regelmäfsigkeiten und den Phänomenen des Isomorphismus sehen zu können. (Chem.-Ztg. **26**. 663—64. 19/7. Waltham Abbey.) Woy.

W. Plotnikow, *Über das Leitvermögen von Lösungen mit Äthylbromid als Lösungsmittel.* Die Lsgg. von $AlBr_3$ u. der komplexen Verb. $AlBr_3 \cdot Br_2 \cdot C_2H_5Br \cdot CS_2$ in Äthylbromid leiten den elektrischen Strom, obgleich schwächer, als die wss. Lsgg. der Neutralsalze. Die molekulare Leitfähigkeit von Normallsgg. des $AlBr_3$ in C_2H_5Br ist dreimal gröfser als diejenige von $^1/_{10}$ normalen. Für diese beträgt das Leitvermögen der komplexen Verb. das Siebzigfache von demjenigen des reinen $AlBr_3$. Bei der Elektrolyse des letzteren erhält man an der Kathode metallisches Aluminium, während die komplexe Verb. dieses Verhalten nicht zeigt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 466—72. 23/7.) Lutz.

Herman Schlundt, *Relative Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in Lösungen von Silbernitrat in Pyridin und Acetonitril.* Die Bestimmung der Überführungszahlen der Ionen eines Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln ist insofern von Interesse, als sich möglicherweise aus der Änderung der Überführungszahl mit der Verdünnung Schlüsse auf die gegenseitige Beeinflussung von gel. Stoff und Lösungsmittel ziehen lassen. Die Versuchsanordnung des Vf.'s war im wesentlichen die von Nernst und Loeb. Zur Analyse der drei Flüssigkeitspartien (Anodenfl., Kathodenfl. und mittlerer Teil) nach vollendeter Elektrolyse diente Volhard's Verf.; dabei wurde im Falle des Acetonitrils dieses zunächst gröfstenteils abdestilliert, während beim Pyridin (wegen der bei der Dest. erfolgenden Schwärzung des Rückstands, die eine genaue Erkennung des Farbtons beim Titrieren erschwert) die Lsg. unmittelbar mit einem Überschufs von HNO_3 versetzt, mit W. verd. und in gewöhnlicher Weise titriert wurde, da, wie sich zeigte, die Ggw. von Pyridin das Ergebnis nicht beeinflufst. Die nach Hittorf berechneten Überführungszahlen für das $Ag^{\cdot}$-Ion waren für verschiedene Verdünnung folgende:

	1 n.	$^1/_2$ n.	$^1/_4$ n.	$^1/_{10}$ n.	$^1/_{25}$ n.	$^1/_{40}$ n.
Acetonitril	38,3	—	42,2	44,8	47,3	—
Pyridin	32,6	34,2	—	39,0	—	44,0.

In beiden Fll. nimmt die Überführungszahl für $Ag^{\cdot}$ mit steigender Verdünnung beträchtlich zu, während sie in wss. Lsg. etwas abnimmt. Wird die Zunahme als ein Kriterium für starke Affinität des Salzes zum Lösungsmittel angesehen, so folgt,

dafs $AgNO_3$ gegen Acetonitril wie gegen Pyridin starke Affinität besitzt, was im Falle des Pyridins auch durch die Existenz eines Doppelsalzes wahrscheinlich gemacht wird. Diese Auffassung erscheint dem Vf. plausibler, als die Annahme von komplexen Ionen, wonach in wss. Lsg. des $AgNO_3$ komplexe Kationen, in den untersuchten Lsgg. komplexe Anionen beständen, die mit wachsender Verdünnung in steigendem Mafse zerfallen. (The Journ. of Physical Chem. 6. 159—71. März. [14/2.] Wisconsin. Laboratory of Physical Chemistry.) MITTASCH.

Harold A. Wilson, *Gesetze der Elektrolyse von Alkalisalzdämpfen.* Vf. hat die relative Leitfähigkeit der Dämpfe folgender Salze bei verschiedenen Temperaturen untersucht: CsCl, Cs_2CO_3, RbJ, Rb_2CO_3, KJ, KBr, KF, K_2CO_3, NaJ, NaBr, NaCl, Na_2CO_3, LiJ, LiBr, LiCl, Li_2CO_3. Ein Luftstrom von bestimmter Geschwindigkeit, durch einen Zerstäuber mit Salzlsg. von bestimmter Konzentration beladen, wurde durch ein Platinrohr geleitet, das mittels eines Gasofens (oberhalb 1100° mit O-Zufuhr) auf hohe, innerhalb 5° etwa konstante Temperaturen gebracht werden konnte. Dieses Platinrohr und ein innerhalb desselben befindliches bedeutend engeres zweites Pt-Rohr bildeten die Elektroden. Die Temperatur wurde durch ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement gemessen, dessen Drähte an das weitere Rohr angeschmolzen waren. Wird die Änderung der Stromstärke mit der Temperatur bei gleichbleibender elektromotorischer Kraft (840 Volt) graphisch aufgezeichnet, so ergeben sich Kurven, die anfangs allmählich und von 1200° an sehr rasch ansteigen, um von etwa 1350° an horizontal zu verlaufen, so den Sättigungsstrom darstellend, der durch weitere Erhöhung der Temperatur oder der elektromotorischen Kraft wenig beeinflufst wird. Dieser Sättigungsstrom ist proportional der Konzentration der angewendeten Lsg. und umgekehrt proportional dem elektrochemischen Äquivalent des Salzes; eine Messung der in bestimmter Zeit mitgeführten Salzmenge (mit einer Modifikation des Verf. von ARRHENIUS) zeigte, dafs auch die Elektrizitätsmenge, welche durch ein Äquivalentgewicht des Salzes in Dampfform transportiert wird, dieselbe ist wie in wss. Lsg., so dafs das FARADAY'sche Gesetz in vollem Umfange auch für Salzdämpfe gilt. Zur Erklärung dieser Thatsache kann man zwei Annahmen machen: Entweder findet auch in der Flamme eine Trennung in Ionen (z. B. $K^{\cdot}$ und J') wie in wss. Lsg. statt, oder aber eine Molekel giebt, ohne sich zu dissociieren, lediglich ein negatives Elektron ab und wird so selber positiv geladen; die bedeutend gröfsere Geschwindigkeit des negativen Ions könnte zu Gunsten der letzteren Ansicht sprechen. (Philos. Mag. [6] 4. 207—14. 1/8. Cambridge. CAVENDISH Laboratory.) MITTASCH.

Berthelot, *Elektrolytische Wirkungen von Säure-Alkaliketten.* Die verwendeten Kombinationen waren folgende: HCl + NaOH, H_2SO_4 + NaOH, Milchsäure + NaOH, Oxalsäure + NaOH, Essigsäure + NaOH, HCl + NH_3. Vf. schaltete mehrere (3 — 4 — 6 — 12) Elemente mit porösen Thonzellen hintereinander und bestimmte die elektromotorische Kraft, sowie diejenige Stromstärke, bei welcher unter reduziertem Druck (2—6 mm Hg) in einem Knallgasvoltameter (verd. H_2SO_4 mit beigefügtem Pyrogallol) sich noch eine deutliche H-Entw. zeigte; bei 2 mm Druck betrug diese minimale Stromstärke 0,000003 Amp., entsprechend einer Entw. von 0,0000018 mg H pro Minute. (C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 129—33. [21/7.*].) MITTASCH.

F. W. Küster und **Woldemar Hommel**, *Über das elektrochemische Verhalten des Schwefels.* Es wurde die Spannung von Normalelektroden gegen Platin in Lsgg. von Schwefelnatrium gemessen, die mit Schwefel gesättigt waren. Gegen eine Normallösung von Na_2S_x zeigte die Normalelektrode 0,6 Volt. Die Spannung nahm, wenn die für Schwefel immer gesättigte Lsg. für Schwefelnatrium um eine Zehnerpotenz verdünnt wurde, der Theorie entsprechend um 8,5 Millivolt ab. Wurde statt

des Platins Silber als Elektrode in der Schwefelnatriumlsg. angewandt, so war die Spannung für die Normallsg. 0,77 Volt, und der Einfluſs der Verdünnung gelangte infolge von Nebenwirkungen weniger rein zur Beobachtung. Es wurde auch die Spannung von Silber und Platin gegen Schwefelnatriumlsgg. gemessen, die für Schwefel nicht gesättigt waren. (IX. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg. [9/5.*] Z. f. Elektrochemie 8. 496—500. 24/7.) Bodländer.

R. Luther, *Über Normalelemente.* Verunreinigungen der Salze des Elektrolyten haben auf die E. M. K. von Elementen mit nur wasserfreien Bodenkörpern aus thermodynamischen Gründen keinen Einfluſs. Auch die Änderung des Lösungsmittels ist ohne Einfluſs. Wenn aber die Bodenkörper oder einer von ihnen Krystallwasser enthält, so wird die E. M. K. geändert. Schaltet man ein Element mit reinen Substanzen und reinem Lösungsmittel gegen ein sonst gleiches, das aber einen löslichen Fremdkörper enthält, so wird in demselben ein Strom so gehen, daſs das krystallwasserhaltige Salz in dem Element, das den Fremdkörper enthält, sich löst und aus der reinen Lsg. sich abscheidet. Es entsteht also eine E. M. K. infolge der Tendenz des Fremdkörpers, sich durch das Krystallwasser zu verdünnen. Die aus der Dampfspannungserniedrigung durch den Fremdkörper berechneten E. M. K. solcher Kombinationen stimmen mit den beobachteten gut überein. Aus der Unabhängigkeit der E. M. K. von Elementen mit wasserfreien Bodenkörpern von Fremdkörpern oder vom Lösungsmittel ergiebt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit, daſs das Verhältnis der Löslichkeiten zweier wl. Stoffe von dem Lösungsmittel unabhängig, d. h. in allen Lösungsmitteln das gleiche ist. (IX. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg. [9/5.*] Z. f. Elektrochemie 8. 493—96. 24/7.) Bodländer.

W. Jäger, *Über Normalelemente.* Es werden die Forderungen diskutiert, die an ein brauchbares Normalelement gestellt werden müssen. Es sind das Reproduzierbarkeit, Umkehrbarkeit, Unveränderlichkeit und möglichst kleine Polarisation. Das Clark'sche Element kann jetzt auf $^1/_{10000}$ seines Wertes genau reproduziert werden. Seine E. M. K. ist 1,4328 —0,00119 (t —15°) —0,000007 (t —15°)^2 Volt. Die Umwandlung des Elementes bei 39° infolge des Überganges des Heptahydrats, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ in das Hexahydrat, $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, wird besprochen. Einen geringeren Temperaturkoeffizienten als das Clark-Element mit festem Zinksulfat in gesättigter Lsg. hat das Element mit ungesättigter Zinksulfatlsg. Dieses ist aber nicht sicher genug definiert u. hat keine praktische Bedeutung gewonnen. Das Helmholtz'sche Calomelelement, Zn | $ZnCl_2$ | HgCl | Hg, ist nicht genau reproduzierbar, Es liegt das wahrscheinlich an der zu geringen Löslichkeit und deshalb zu kleinen Depolarisationskraft des Calomels. Durch den minimalen Temperaturkoeffizienten und manche andere Vorzüge ist das Weston'sche Kadmiumelement, Cd | $CdSO_4$ | Hg_2SO_4 | Hg, dem Clark-Element bedeutend überlegen, so daſs es dieses wohl verdrängen wird. Die Weston-Gesellschaft liefert das Element ohne Bodenkörper in einer bei 4° gesättigten Lsg. Bei Ggw. des festen Kadmiumsulfathydrats ist die E. M. K. 1,0186 — 0,000038 (t —20°) — 0,00000065 (t —20°)^2 Volt. Das Kadmiumamalgam mit 12—13 % Kadmium ist praktisch als Elektrode unveränderlich. Das Cadmiumsulfathydrat soll nach Kohnstamm und Cohen bei 15° eine Umwandlungserscheinung zeigen, welche an einem Knick der Löslichkeitskurve erkannt wird. Indessen zeigt die Temperaturkurve des Weston-Elementes keinen Knick. Das Verhältnis verschiedener Clark- und Kadmiumelemente zu einander, die aus verschiedenen Jahren und von verschiedenen Personen stammen, wird in der Reichsanstalt von Zeit zu Zeit festgestellt. Es ergiebt sich eine Konstanz des Verhältnisses und deshalb auch der einzelnen E. M. K. auf 0,0001 Volt. In Kombination mit passenden Kompensationsapparaten und Hilfsstromquellen eignen sich die Normalelemente vorzüglich zur exakten

Spannungsmessung, so wie zur Messung von Stromstärken und Widerständen. (IX. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg. [9/5.*] Z. f. Elektrochemie 8. 485 bis 493. 24/7.) BODLÄNDER.

W. Hittorf, *Das Verhalten der Diaphragmen während der Elektrolyse wässeriger Lösungen.* Der Vf. giebt eine kurze Übersicht über die Versuche, über die früher (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 6. 671; Z. physik. Ch. 39. 613; C. 1902. I. 291. 553) berichtet worden ist. Durch Darmhäute werden gewisse Lsgg. ohne Änderung ihrer Zus. infolge der Kataphorese hindurchgetrieben. Andere Lsgg. aber scheiden sich beim Durchgang in eine verdünntere Lsg., die durch den Strom in der Richtung der positiven Elektrizität bewegt wird, und eine konzentriertere, die zurückbleibt. — In der Diskussion macht LE BLANC darauf aufmerksam, dafs diese Erscheinungen zum Teil darauf beruhen können, dafs das Diaphragma als ein Lösungsmittel wirkt, in welchem das eine Ion eine sehr kleine Wanderungsgeschwindigkeit besitzt, so dafs dadurch das Diaphragma für einen Elektrolyten, der diesen Bestandteil enthält, nahezu undurchlässig wird. (IX. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg. [9/5.*]; Z. f. Elektrochemie 8. 481—83. 24/7.) BODLÄNDER.

Theodore W. Richards u. George W. Heimrod, *Über die Genauigkeit des verbesserten Voltameters.* Gemeinsam mit COLLINS hatten Vff. (Z. physik. Ch. 32. 321; C. 1900. I. 642) gezeigt, dafs die Fehler des Silbervoltameters hauptsächlich durch Verunreinigung der Lsg. an der Anode bedingt seien und vermieden werden können, wenn man die Anode durch ein gutes Diaphragma, am besten eine PUKALL'sche Zelle von der Kathodenflüssigkeit trennt. Es werden die genauen Bedingungen zur Erhaltung guter Ergebnisse beschrieben. Es wird vorgeschlagen, das genaue Zellvoltameter mit *Coulometer* zu bezeichnen, schon um die Verwechselung von Voltameter und Voltmeter zu verhindern. Einschaltung zweier Zellvoltameter, die sich durch verschiedene Gröfse der Platinkathode unterschieden, in denselben Stromkreis ergab Unterschiede der niedergeschlagenen Silbermengen im Maximum von 0,008 $^0/_0$, im Mittel von 0,004 $^0/_0$. Auch ohne Anwendung eines Diaphragmas kann man genaue Resultate erhalten, wenn man die Anodenflüssigkeit dadurch von der Kathode trennt, dafs man diese oberhalb der Anode anbringt und die Anodenlsg. konzentrierter wählt, so dafs sie nicht bis zur Kathode aufsteigen kann.

Es wurden die Fehlerquellen untersucht, die in Wirksamkeit treten, wenn die Anodenflüssigkeit von der Kathode nicht ferngehalten wird. Ggw. von Silbernitrit in der Lsg. bewirkt eine kleine Vermehrung der Silberabscheidung an der Kathode. Das tritt aber nur ein, wenn die Lsg. für Nitrit gesättigt ist. Es ist nicht wahrscheinlich, dafs die kleinen Mengen Nitrit, die sich an der Anode bilden können, die Resultate beeinflussen. Von gröfserem Einflufs ist wahrscheinlich die B. von Silberoxyd an der Anode durch Entladung von OH-Ionen. Silberoxyd löst sich in Silbernitratlsg. auf; dabei entstehen wahrscheinlich komplexe Silberkationen, die den von HELLWIG (Z. anorg. Ch. 25. 157; C. 1900. II. 715) untersuchten jodsilberhaltigen Kationen analog sind. Kationen der Formel $Ag_2O^{\cdot}$ entladen sich wahrscheinlich an der Kathode und bewirken die geringe Vermehrung des Nd. und dunkle Flecken an der Kathode, die bei der Elektrolyse silberoxydhaltiger Nitratlsg. beobachtet werden. Eine wichtigere Fehlerquelle scheint die B. von Ionen $Ag_2^{\cdot}$ an der Anode zu bilden, die sich zum Teil gleich zersetzen u. die Veranlassung zur B. des Silberstaubes in der Nähe der Anode sind, zum Teil aber zur Kathode gehen, so dafs bei ihrer Entladung statt eines Atoms Silber drei Atome abgeschieden werden.

Der Silberniederschlag enthält immer gewisse Mengen der Lsg. eingeschlossen, von denen er nur durch lange Behandlung mit W. befreit werden kann. Hat man ihn dann bei 130—160° getrocknet, so verliert er immer noch im Durchschnitt 0,018 $^0/_0$.

Wenn man die Anode nur in Fließpapier einhüllt, so ist der Nd. an der Kathode durchschnittlich um 0,041 % schwerer als bei Anwendung des Zellvoltameters. Korrigiert man um diesen Betrag und um die 0,018 % Feuchtigkeit des bei 160° getrockneten Silbers die Messungen von RICHARDS und COLLINS, so ergiebt sich als elektrochemisches Äquivalent des *Kupfers* 0,00032929, welche Zahl dem Atomgewicht 63,631 entspricht, während auf rein chem. Wege 63,604 gefunden worden war. Wenn man die Messungen von Lord RAYLEIGH, F. u. W. KOHLRAUSCH, KAHLE u. PATTERSON u. GUTHE über das elektrochemische Äquivalent des Silbers für die Fehler korrigiert, die deren Silbervoltameter gehabt haben, so erhält man Zahlen zwischen 0,0011173 u. 0,0011176, im Mittel 0,0011175. Demnach sind an ein g-Äquivalent irgend eines Elektrolyten 96580 Coulomb gebunden. (Z. physik. Ch. **41**. 302—30. 25/7. Cambridge. Mass.) BODLÄNDER.

Erich Müller u. O. Friedberger, *Die Darstellung der freien Überjodsäure durch Elektrolyse.* Während O. MÜLLER (Z. f. Elektrochemie **7**. 509; C. **1901**. I. 870) durch Elektrolyse von Jodaten Perjodate erhielt, gelang es nicht, Jodsäure zu Überjodsäure elektrolytisch zu oxydieren. Es zeigt sich bei der Elektrolyse von Jodaten, daſs die B. von Perjodaten ein erst allmählich hervortretendes Ansteigen des Anodenpotentials zur Bedingung hat. In Jodsäure erreichen Platinelektroden nicht ein genügendes Potential. Es wurde geprüft, ob andere Anoden, an denen der Sauerstoff eine Überspannung besitzt, auch Jodsäure zu Überjodsäure oxydieren können. Das gelang thatsächlich mit Anoden aus Bleisuperoxyd, an denen Sauerstoff erst bei höherer Spannung gasförmig entweicht als an Platin. Es kann also an ihnen das Potential des Sauerstoffs so hoch steigen, wie für die B. von Überjodsäure erforderlich ist. Es wurde die Jodsäure in 50 %ig. wss. Lsg. mit guter Stromausbeute quantitativ in Überjodsäure verwandelt. Stromdichte, Temperatur u. Konzentration sind ohne erheblichen Einfluſs auf die Stromausbeute. Übrigens giebt auch ohne Strom Bleisuperoxyd mit Jodsäure kleine Mengen Überjodsäure; doch verschwindet dabei gleichzeitig ein beträchtlicher Teil des Gesamtsauerstoffs. Eine geringe B. von Überjodsäure erfolgt auch an blanken Platinanoden und eine noch geringere an Platinanoden, die mit Mangansuperoxyd überzogen sind. Eine Oxydation von Bromsäure zu Überbromsäure zu erreichen ist nicht gelungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2652—59. 26/7. Dresden.) BODLÄNDER.

F. A. H. Schreinemakers, *Dampfdrucke im System: Wasser, Aceton und Phenol. III.* (Vgl. Z. physik. Ch. **40**. 440; C. **1902**. I. 1147.) Es wurde die Zus. der homogenen Gemische der drei Fll. untersucht, die bei 50° den Dampfdruck 380 mm besitzen. Ebenso wurde für andere Temperaturen die Zus. der Gemische untersucht, deren Dampfdruck 380 mm beträgt. Für den Druck von 380 mm wurde ferner die Beständigkeit von zwei flüssigen Phasen neben der Dampfphase untersucht. Unterhalb 56° sind bei diesem Druck die drei Phasen nicht existenzfähig; ebensowenig oberhalb 80°. Es wurde auch bei verschiedenen Temperaturen die Zus. der homogenen Gemische untersucht, deren Dampfdruck 760 mm beträgt. Bei 75° haben diesen Dampfdruck Gemische aus 85,5 % W., 14,5 % Aceton, 0 % Phenol oder 0 % W., 53,6 % Aceton, 46,4 % Phenol oder zwischenliegende Gemische, z. B. mit 59,2 % W., 27,6 % Aceton u. 13,2 % Phenol. Es ergiebt sich aus den Unterss., daſs, wenn man einem binären Gemisch eine dritte Komponente zufügt, der Kp. erhöht oder erniedrigt werden kann. So siedet z. B. ein Gemisch aus 75,3 % Aceton und 24,7 % Phenol bei 62,9°. Fügt man dazu W., so wird der Kp., mit steigendem Zusatz steigend, erhöht. Wenn man dagegen einem Gemisch aus 44,49 % Aceton und 55,51 % Phenol, das bei 84,8° sd., W. zufügt, so sinkt der Kp. bis auf 79,8° bei einem Zusatz von 14,9 % W. und steigt wieder bei weiterem Wasserzusatz. Setzt

man einer wss. Phenollsg. Aceton zu, so wird der Kp. immer erniedrigt. Phenolzusatz zu einer wss. Lsg. von Aceton erniedrigt oder erhöht den Kp. (Z. physik. Ch. **41**. 831—45. 25/7. Leiden. Anorg. Lab. d. Univ.) BODLÄNDER.

Jacques Loeb, *Ist die Wirkung der Ionen eine Funktion ihrer elektrischen Ladung?* Frühere Arbeiten des Vf.'s über die physiologische Wirkung verschiedener Ionen hatten die Vermutung nahegelegt, dafs die erregende oder hemmende Wirkung bestimmter Ionen eine Funktion ihrer Ladung sein könne (vgl. PFLÜGER's Arch. **88**. 68; C. **1902**. I. 59). Zahlreiche Verss. über die automatischen Zuckungen von Froschmuskeln in verschiedenen Elektrolyten zeigten, dafs dies nicht der Fall ist. Wenn in NaCl-, LiCl-, RbCl-, CsCl-Lsg. fibrilläre Zuckungen auftreten, die nach Zugabe von wenig Mg¨, Ca¨ oder Sr¨ aufhören, so giebt es doch auch einwertige Kationen wie K˙, welche hemmend wirken, u. andererseits zweiwertige von erregendem Einflufs wie Ba¨, Zn¨, Cd¨, Pb¨. Unter den Anionen wirken diejenigen besonders erregend, welche (wie F', Oxalat- und Phosphation) die Konzentration der Ca¨-Ionen in den Geweben durch Fällung zu verringern im stande sind, aufserdem noch Citrat- und Formiation. Verss. über das Pulsieren isolierter Schwimmglocken von Hydromedusen („frei schwimmende Herzen") bestätigten die obigen Resultate; doch hören die rhythmischen Bewegungen des isolierten „Zentrums" auch bei zu weit gehender Verminderung von Ca¨ auf. — Verss. über die Frage, ob sich auch im Gebiet der sensiblen Hautnerven ein gesetzmäfsiges Verhalten verschiedener Ionen zeige, machten es wahrscheinlich, dafs Wasseraustritt aus der Haut beruhigend, Wassereintritt erregend auf die sensiblen Nervenenden wirke; ferner zeigte sich auch hier, dafs sowohl Kationen wie Anionen (auch H˙ u. OH') erregend wirken können, und dafs die Verschiedenheit der Wirkung nicht auf ungleiche Ionenladung zurückzuführen, sondern eine spezifische Funktion der einzelnen Ionen ist. (PFLÜGER's Arch. **91**. 248—64. 1/8. Chicago. Hull. Physiological Laboratory of the University.) MITTASCH.

Wilder D. Bancroft, *Synthetische Analyse von festen Phasen.* Während die gewöhnliche Analyse fester Körper ihre Isolierung verlangt, wobei unter Umständen eine vollständige Entfernung der Mutterlauge schwer auszuführen ist, läfst sich (durch eine Art Umkehrung des BIJLERT'schen Verf.; vgl. Z. physik. Ch. **8**. 343) die Zusammensetzung der festen Phase auch ohne Trennung aus der Änderung der Zus. der Lsg. bestimmen. Der einfachste Fall ist folgender: Es sind in bestimmten Mengen drei Substanzen A, B u. C gegeben, die bei höherer Temperatur eine homogene Lsg. geben. Wenn nach erfolgter Abkühlung eine feste Phase sich ausgeschieden hat, wird eine bestimmte Menge der Lsg. analysiert und so (durch Subtraktion) die Zus. der festen Phase für den Fall erhalten, dafs C (das Lösungsmittel) nicht an der Ausscheidung teilnimmt. Ob hierbei die feste Phase eine Verb. oder eine feste Lsg. darstellt, läfst sich durch Variierung der Anfangskonzentrationen entscheiden. Das Verf. ist auch auf Fälle anwendbar, wo anfangs schon eine geringe Menge fester Substanz vorhanden ist. Nimmt die dritte Komponente an der Abscheidung teil, so empfiehlt sich zur Bestimmung der Zus. der festen Phase eine graphische Darst. im Dreieck, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden mufs. — Läfst sich eine direkte Analyse der Lsg. nicht gut ausführen, so ist folgende Nullmethode brauchbar: Man geht von einer bei bestimmter Temperatur gesättigten Lsg. aus und mifst irgend eine physikalische Eigenschaft (D., Kp., Leitfähigkeit etc.). Darauf werden ein oder mehrere Bestandteile in den Verhältnissen, in welchen sie mutmafslich in die feste Phase übergehen, zugefügt. Zeigt nach erfolgter Einstellung des Gleichgewichtes die Lsg. denselben Eigenschaftswert wie zuvor, so ist die Zus. der festen Phase bekannt; anderenfalls werden die Bestandteile anfänglich in anderen Mengen beigegeben, bis Anfangskonzentration und Endkonzentration der Lsg. (die selber nicht bekannt

zu sein brauchen) übereinstimmen. Diese Methode läfst sich auf die Abscheidung basischer Salze u. Doppelsalze und, mit gewissen Modifikationen, auf die Legierungen anwenden. (The Journ. of Physical Chem. 6. 178—84. März.) MITTASCH.

J. E. Trevor, *Eine Ableitung der Phasenregel.* Vf. giebt eine neue thermodynamische Ableitung der Phasenregel, von der er hofft, dafs sie ihrer Einfachheit wegen Anklang finden werde. (The Journ. of Physical Chem. 6. 185—89. März.) MITTASCH.

Wilder D. Bancroft, *Beschränkungen des Massenwirkungsgesetzes.* Nach NERNST (Z. physik. Ch. 38. 487; C. 1901. II. 967) und LUTHER (Z. physik. Ch. 26. 317; C. 98. II. 326) läfst sich die Dissociation einer Verb. in Lsg. ableiten aus der Dissociation im Dampfe, wenn das HENRY'sche Gesetz für die Verb. sowohl, wie für ihre Bestandteile gilt; in diesem Falle hat das Lösungsmittel keinen Einflufs auf die Form der Gleichgewichtsgleichung. Vf. erörtert nun die Möglichkeit, dafs das HENRY'sche Gesetz nur für die Dissociationsprodd. einer Verb., nicht aber für die Verb. selbst gilt. In diesem Falle kann eine Gleichgewichtsgleichung mit gebrochenen Exponenten und eine Änderung der Gleichgewichtskonstante resultieren, wie an dem Beispiel des Chloralhydrats erläutert wird. (The Journ. of Physical Chem. 6. 190 bis 192. März.) MITTASCH.

Paul Saurel, *Stabilität des Gleichgewichtes in monovarianten Systemen.* Der multiple Punkt teilt jede der sich in ihm schneidenden Druck-Temperaturkurven in 2 Teile, von denen der eine ein stabiles, der andere ein labiles Gleichgewicht darstellt. Vf. begründet thermodynamisch zwei Theoreme, welche den stabilen Teil von dem unstabilen zu unterscheiden gestatten. (The Journ. of Physical Chem. 6. 257 bis 260. April.) MITTASCH.

Paul Saurel, *Fundamentalgleichungen des multiplen Punktes.* Vf. bringt die grundlegenden Gleichungen von RIECKE (Z. physik. Ch. 6. 268) in eine neue, einfachere Form. (The Journ. of Physical Chem. 6. 261—64. April.) MITTASCH.

C. Barus, *Freiwillige Kernbildung und Kernbildung durch Schütteln von Lösungen.* Die B. von Fl.-Kernen im staubfreien Dampfraum über verschiedenen Fll. (Gasolin, Bzn., Petroleum, Bzl., CS_2, H_2O) wurde mittels der „Ausdehnungsmethode" (Beobachtung der Kondensation bei raschem Evakuieren) untersucht. Beim Bzl. war anfangs angenommen worden, dafs „Kerne" freiwillig aus der Fl. emporsteigen; doch zeigte sich, dafs nur die Gasschicht unmittelbar über der Fl. vorhandene Kern sehr lange bewahrt. CS_2 (allerdings wohl nicht völlig rein) sandte freiwillig Kerne aus. — Werden die Fll. geschüttelt, so gelangen Kerne in den Luftraum, die bei verschiedenen Fl. ungleich lange bestehen bleiben; offenbar spielt die Reinheit der Fl. dabei eine grofse Rolle. Bei reinem W. sind die Kerne in wenig Minuten wieder verschwunden; setzt man aber vor dem Schütteln etwas Na_2CO_3 (oder HCl oder NH_3) hinzu, so bleiben die Kerne viele Stunden bestehen. Vf. bringt diese Erscheinungen in Beziehungen zur Oberflächenenergie. Von kleineren Tröpfchen Lsg. im Gasraum wird infolge des gröfseren Dampfdruckes W. nach den gröfseren destillieren, bis die verd. Lsg. des gröfseren Tröpfchens und die konz. des kleineren gleichen Dampfdruck besitzen; so können auch kleinere Tröpfchen lange bestehen. (Philos. Mag. [6] 4. 262—69. 1/8. Providence. Brown University.) MITTASCH.

Hans Jahn, *Entwurf einer erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen.* Die Abweichungen der Lsgg. von Elektrolyten von den VAN'T HOFF'schen Gesetzen können nicht auf dem Einflufs der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff beruhen, da dieser Einflufs schon der thermodynamischen Ableitung

der Gesetze zu Grunde liegt. Vielmehr können diese Abweichungen nur auf der Wechselwirkung der gelösten Ionen miteinander u. mit den undissociierten gelösten Molekülen, sowie letzterer untereinander beruhen. Der Vf. entwickelt auf Grund der Energiegesetze und des Entropiebegriffes Formeln, in denen diese sonst vernachlässigten Einflüsse der gelösten Ionen und Moleküle auf einander berücksichtigt werden. Für das Gleichgewicht zwischen den Ionen und Molekülen eines binären Elektrolyten erweitert sich die OSTWALD'sche Gleichung:

$$\frac{n_1^2}{N-n_1} = K$$

in die Gleichung:

$$\frac{n_1^2}{N-n_1} e^{-a\frac{N}{n} + n_1\left(\frac{2a}{n} - \frac{b}{n}\right)} = K,$$

worin a die Wechselwirkung zwischen Ionen und undissociierten Molekülen, b die Wechselwirkung zwischen den freien Ionen bedeutet, N, n_1, n Konzentrationen bedeuten. Die Wechselwirkung zwischen den undissociierten gelösten Molekülen kann bei mäßig verdünnten Lsgg. von Elektrolyten vernachlässigt werden. In analoger Weise werden die VAN'T HOFF'sche Formel für die Gefrierpunktserniedrigung und die NERNST'sche Formel für die elektromotorische Kraft von Konzentrationselementen durch Berücksichtigung der Größen a und b erweitert. Es ergiebt sich ferner eine erweiterte Formel auch für die Beeinflussung der Löslichkeit von Nichtelektrolyten durch Gegenwart von Elektrolyten in der Lsg. und für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln. — Wenn man annimmt, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit dem Abstande des Systems vom Gleichgewicht proportional ist, kann auch der katalytische Einfluſs von Elektrolyten auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit den hier eingeführten Gröſsen verknüpft werden. Man erhält für die Inversion des Rohrzuckers die WILHELMI'sche Differentialgleichung. Wenn aber die Wechselwirkung zwischen den Ionen des katalysierenden Elektrolyten und den neutralen Molekülen berücksichtigt wird, ergiebt sich eine Abhängigkeit der beschleunigenden oder verzögernden katalytischen Wirkung davon, ob die Wechselwirkung zwischen den katalysierenden Ionen und den entstehenden elektrisch neutralen Molekülen gröſser ist, als zwischen ihnen und den verschwindenden Molekülen.

Eine experimentelle Prüfung der Formeln wurde insofern vorgenommen, als untersucht wurde, ob sich für das Glied $\frac{a}{n}$ unter Vernachlässigung von b ein Wert finden lieſse, der, in die neue Formel der Gefrierpunktserniedrigungen eingesetzt, zu einer Bestätigung der neuen Gleichung der Dissociationsisotherme führt. Der Prüfung wurden die Beobachtungen von ABEGG und von LOOMIS über die Gefrierpunktserniedrigung von Chlorkalium und Chlornatrium zu Grunde gelegt. Thatsächlich ergab sich, daſs aus den Beobachtungen nach der neuen Gefrierpunktsformel sich Dissociationswerte berechnen lieſsen, die nach der neuen Formel der Dissociationsisotherme einen Ausdruck von genügender Konstanz lieferten. Der hierfür nötige Wert von $\frac{a}{n}$ wurde dann in die neue Formel zur Berechnung der relativen Ionenkonzentrationen aus der Konzentrationskette eingesetzt und ergab auch dabei Dissociationswerte, die der Formel der Dissociationsisotherme entsprechen. In Bestätigung der früheren Resultate des Vf.'s ergab sich, daſs die nach ARRHENIUS aus der Leitfähigkeit berechneten Werte des Dissociationsgrades für höhere Konzentrationen zu hoch sind, und daſs die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen bei hohen Konzentrationen gröſser wird. Da die Bestimmung des Dissociationsgrades aus der Gefrierpunktserniedrigung am sichersten ist, beabsichtigt der Vf., Messungen der Ge-

frierpunkterniedrigung von großer Genauigkeit anstellen zu lassen. (Z. physik. Ch. **41**. 257—301. 25/7. Berlin.) BODLÄNDER.

Eug. Charabot u. **J. Rocherolles**, *Gleichzeitige Destillation zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten.* Für die Dest. nicht mischbarer Fll. gilt die Beziehung $P/P' = MF/M'F'$, wo P das Gewicht der in der Zeiteinheit überdestillierten Substanz, M das Molekulargewicht, F den Dampfdruck bei der Temperatur der Dest. bedeutet, u. die gestrichelten Buchstaben sich auf die zweite Substanz beziehen. Vf. hat den Einfluß der Temperatur auf den Wert P/P' sowohl rechnerisch wie in einigen Fällen experimentell an verschiedenen Flüssigkeitspaaren — die eine Fl. (P') war immer W. — festgestellt. P/P' kann entweder kleiner oder größer als 1 sein. Im ersteren Falle nimmt der Wert mit wachsender Temperatur zu und nähert sich der Einheit, ohne diese jedoch ganz zu erreichen. Beispiele hierfür bilden: Limonen-W., Geraniol-W., Linalool-W., Citronellol-W., Methylheptenon-W.; bei Linalool war P/P' bei einer Temperatur mit 200 mm Gesamtdruck = 13,2/100, unter Atmosphärendruck = 22,3/100. — Beispiele für $P/P' > 1$ bilden: Pinen (bei 0° = 3,30, bei 100° = 1,30, bei 200° = 1,14), Benzol (bei 0° = 25, bei 100° = 7,7, bei 200° = 3,9), Isopentan, normales Hexan, CCl_4 (bei 0° = 61,7, bei 100° = 14,2, nahe der kritischen Temperatur 283° = 12); hier nimmt P/P' mit wachsender Temperatur dauernd ab. Die experimentelle Prüfung ergab beim Terpentinöl bei 210 mm Gesamtdruck P/P' = 123/100, bei Atmosphärendruck 102/100. Diese Verhältnisse sind in der Technik zu beachten, wenn es sich um die Wahl der günstigsten Temperatur für die Dest. mit Wasserdampf handelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 175—77. [21/7.*].) MITTASCH.

Meyer Wilderman, *Geschwindigkeit der Reaktion, bevor vollständiges Gleichgewicht und der Übergangspunkt erreicht sind.* II. Im Anschluß an mehrere frühere Arbeiten (Proceedings Chem. Soc. **1897**. 245; Z. physik. Ch. **30**. 341; C. **98**. I. 298; **99**. II. 1013 u. a. m.) hat Vf. im I. Teil der vorliegenden Arbeit (Philos. Mag. [6] **2**. 50—92) eine allgemeine Theorie der Vorgänge im heterogenen System (bezw. der Vorgänge im homogenen System, die zu einer Heterogenität führen) entwickelt. Diese umfaßt namentlich die Abscheidung von Eis aus W., das Schmelzen, die Krystallisation aus übersättigter Lsg. oder unterkühlter Schmelze, Verdampfung, Kondensation und Sublimation. Zugleich werden die Methoden der Unters. und die Fehlerquellen eingehend besprochen. Die für alle Vorgänge im heterogenen System entwickelte allgemeine Geschwindigkeitsgleichung fand an mehreren Beispielen experimentelle Bestätigung.

Im vorliegenden II. Teil überträgt Vf. den zuerst auf den E. bezogenen Unterschied von wirklichem und scheinbarem Gleichgewichtszustand auf Dampfdruck, Sublimationsdruck, Kp. u. Löslichkeit. Eine Methode liefert um so bessere Resultate, je schneller sich das Gleichgewicht einstellt, und je näher die Konvergenztemperatur der wirklichen Gleichgewichtstemperatur kommt. Schließlich wendet Vf. seine Betrachtungen auf die meteorologischen Erscheinungen an. Auch hier wird niemals das wirkliche Gleichgewicht erreicht; außerdem komplizieren sich die Vorgänge durch die steten Temperaturänderungen. Es ist nötig, die Naturvorgänge unter dem Gesichtspunkt der Reaktionsgeschwindigkeit zu betrachten. Dabei darf die „Instabilitätskonstante“ der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung nicht übersehen werden, da sie allein zum Ausdruck bringt, daß aus einem homogenen System spontan, ohne Keimwirkung, ein heterogenes werden kann. Die Instabilitätskonstante hängt selber wieder von einer Menge Bedingungen ab (Erschütterungen, Weite des Gefäßes, Staub, Art der Temperaturänderung etc.). (Philos. Mag. [6] **4**. 270—77. 1/8.) MITTASCH.

G. Bruni und **M. Padoa**, *Über die Bildung von Mischkrystallen durch Sublimation.* Vff. haben die von BRUNI („Über feste Lösungen“, Sammlung chemischer

und chemisch-technischer Vorträge 6. 419) als sehr wahrscheinlich hingestellte Möglichkeit, Mischkrystalle durch Sublimation zu erhalten, durch Verss. bestätigt. Zu diesem Zweck wurde das Gemisch der betreffenden Substanzen geschm. u. die gepulverte geschm. M. vorsichtig, ohne daſs etwas an den Wänden haften blieb, in ein unten kugelförmig ausgestülptes Glasrohr von $1^1/_2$ cm Durchmesser gebracht; dann wurde auf 12—14 mm Hg Druck evakuiert u. das Rohr zugeschm. Man erhitzt alsdann das Ganze in einem Bade, dessen Temperatur konstant unter der des F. der Mischung gehalten wurde, vermeidet dabei, durch allzulanges Erhitzen die Zus. der ursprünglichen Mischung zu sehr zu verändern, und prüft die durch Sublimation erhaltenen Krystalle durch Analyse und u. Mkr. auf ihre Homogenität. In dieser Weise wurde ein Gemisch von 1,01 g *Azobenzol*, F. 69°, und 1,02 g *Stilben*, F. 124° — nach früheren Unterss. liefern diese beiden Körper in jedem Verhältnis Mischkrystalle — im Wasserbade bei 65° erhitzt, u. erschienen die sublimierten Krystalle ganz homogen, weit schwächer gefärbt als das intensiv rote Azobenzol, ihr F., 75 bis 76° — zur Analyse reichten die infolge der so langsamen Sublimation der beiden Körper erhaltenen Mischkrystalle nicht aus — zeigt an, daſs sie Stilben in weit geringerem Verhältnis als in dem ursprünglichen Gemisch enthielten. Analog angestellte Verss. mit Gemischen von $HgBr_2$ und HgJ_2 verschiedener Zus. (von 20—80% ca. an HgJ_2) ergaben beim Sublimieren bei 150° gröſsere Mengen von homogenen, mehr oder weniger, je nach der Menge des in ihnen vorhanden Jodids, gelb gefärbte Mischkrystalle, die ihre Gelbfärbung beibehielten, und fanden Vff. die Angaben von Reinders (Z. physik. Ch. **32**. 494; C. **1900**. I. 896) über diese Mischkrystalle bestätigt. Die durch Sublimation erhaltenen Mischkrystalle enthielten immer weniger Jodid als die ursprünglichen, entsprechend der geringeren Flüchtigkeit desselben im Vergleich zu der des Bromids. Das Verhältnis zwischen den beiden Konzentrationen giebt ein Maſs für den Verteilungskoeffizienten der angewandten Substanzen zwischen der erhitzten, festen Mischung und dem gemischten, mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Dampf. Vff. berichten noch über bisher nicht abgeschlossene Verss. der B. von Mischkrystallen durch Sublimation von $HgCl_2$ und HgJ_2 und weisen darauf hin, daſs diese Körper, trotzdem schon 1844 Selmi (Studi sperimentali e teorici di chimica molecolare) sie für Mischkrystalle zwischen isomorphen Substanzen erklärt hat, noch in den neuesten Lehrbüchern (z. B. Dammer's Anorganischer Chemie **2**. 2. Teil. 872) als molekulare Verbb. der Formeln $HgJ_2 \cdot HgCl_2$ und $HgJ_2 \cdot 2HgCl_2$ angesehen werden. — In vielen Fällen, in denen andere Methoden versagen, z. B. bei Substanzen, die sublimieren, ohne zu schmelzen, oder die in gewöhnlichen Solvenzien sich nicht lösen, bezw. es nur unter Veränderung thun, dürfte die neue Methode zum Nachweis von Mischkrystallen von Vorteil sein, zumal sie nur verhältnismäſsig wenig Material erfordert. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. I. 565—69. [15/6.*] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) Roth.

E. H. Riesenfeld, *Über den Molekularzustand von Jodkalium in Phenol.* Wenn Jodkalium in Phenol wenig dissociiert ist, müſste, da es in W. sehr weitgehend dissociiert ist, sich Jodkalium zwischen W. und Phenol so verteilen, daſs die Konzentration des Jodkaliums in der Phenollsg. dem Quadrat der Konzentration in der wss. Lsg. proportional ist. Die Verss. ergaben aber, daſs die Konzentration in der Phenollsg. angenähert der in der wss. Lsg. proportional ist, woraus folgt, daſs in dem mit W. gesättigten Phenol, welches etwa 30% W. enthält, das Jodkalium ebenso wie in W. nahezu völlig dissociiert ist. Das Verteilungsverhältnis ist 14 : 1. In dem mit W. gesättigten Phenol ändert sich die Leitfähigkeit dem Jodkaliumgehalt nahe proportional. Auch das spricht für die nahezu vollkommene Dissociation des Jodkaliums. Durch Messung der Diffusion von Jodkalium in wss. Phenol ergab sich eine Möglichkeit, die Ionenbeweglichkeit des Jodkaliums in dieser Lsg. zu ermitteln.

Sie ist etwa $^1/_4$ von der in W. Das gleiche Verhältnis ergiebt sich auch aus der Leitfähigkeit, wenn man annimmt, daſs die Dissociation in W. und in wss. Phenol gleich groſs ist. In reinem Phenol nimmt das Äquivalentleitvermögen des Jodkaliums mit abnehmender Konzentration stark zu. Daraus folgt, daſs in reinem Phenol Jodkalium wenig dissociiert ist. In der That ergiebt die Gefrierpunktserniedrigung des Phenols durch Jodkalium normales Molekulargewicht für dieses. Die Leitfähigkeit des Jodkaliums in Phenol nimmt auf Zusatz von W. diesem Zusatz proportional zu. Das bietet ein Mittel, den Wassergehalt des Phenols zu bestimmen. (Z. physik. Ch. **41**. 346—52. 25/7. Göttingen. Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.)

BODLÄNDER.

H. T. Barnes und **H. L. Cooke**, *Umwandlung des Zinksulfats.* II. Zur Aufklärung der Thatsache, daſs der durch elektromotorische Messung am CLARK-Element erhaltene Umwandlungspunkt des Heptahydrats in das Hexahydrat (38,75°) mit dem durch Löslichkeitsbestimmungen gefundenen (39,95°) nicht übereinstimmt, hat Vf. neue sorgfältige elektromotorische Messungen ausgeführt. Verwendet wurde insbesondere ein Element in H-Form, das auf der einen Seite Zinkamalgam + Heptahydrat, auf der anderen Zinkamalgam und durch längeres Erwärmen auf 55—60° erhaltenes Hexahydrat enthielt. Der Hahn des Verbindungsrohres wurde erst nach erfolgtem Temperaturausgleich zwischen Thermostat und Element geöffnet; die Temperaturen wurden langsam u. in kleinen Abstufungen geändert. Da die Vermutung vorlag, daſs die gleichseitige Ggw. von Hg_2SO_4 (das in $ZnSO_4$-Lsg. etwas leichter l. ist) eine Erniedrigung der Übergangstemperatur im CLARK-Element bewirke, so wurde ein zweites, von dem ersten nur durch die Ggw. von Hg_2SO_4 sich unterscheidendes Umwandlungselement in gleicher Weise behandelt und gemessen. Die Kette ohne Hg_2SO_4 ergab den Umwandlungspunkt 38,62°, die mit Hg_2SO_4 37,8°; der Unterschied beider ist möglicherweise auf Hg_2SO_4 zurückzuführen. Daſs auch der an reinem $ZnSO_4$ bestimmte Umwandlungspunkt von dem durch Löslichkeitsbestimmungen gefundenen stark abweicht, bedarf der Aufklärung. (The Journ. of Physical Chem. **6**. 172—77. März. [6/3.] Montreal. Mc GILL University.)

MITTASCH.

E. van de Stadt, *Bernsteinsäure- und Phtalsäureanhydrid in ihrem Verhalten gegenüber Wasser.* (Vgl. Z. physik. Ch. **31**. 250; C. **1900**. I. 323.) Es wurde die Kurve der Schmelzpunkte von Gemischen von W. und Bernsteinsäureanhydrid oder Phtalsäureanhydrid in verschiedenen Verhältnissen bestimmt. Da die Löslichkeit beider SS. in W. bei 0° sehr klein, und die Löslichkeit in den Anhydriden bei deren F. Null ist, so nehmen die Schmelzpunktskurven beinahe das ganze Konzentrationsgebiet von 0—100% Anhydrid ein. Andere Verbb. als die SS. lassen sich aus den Anhydriden und W. nicht herstellen. Das Anhydrid giebt mit seiner S. ein eutektisches Gemisch; der Schluſs von BANCROFT (The Journ. of Physical Chem. **3**. 72; C. **99**. I. 1058), daſs das Anhydrid mit der S. eine feste Lsg. bilde, ist falsch. Bei niedriger Temperatur gehen die Anhydride anfangs als solche in Lsg.; es entstehen durch Schütteln einer gesättigten Lsg. der S. mit dem Anhydrid anfangs konzentriertere Lsgg., deren Konzentration erst allmählich wieder auf die der gesättigten Säurelsg. zurückgeht. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur ist, und ist bei 100° momentan. In der Nähe der FF. der SS. sind die gesättigten Lsgg. teilweise dissociiert, enthalten also auch beim Gleichgewicht Anhydrid neben Säure. Die FF. der SS. sind deshalb nur im verschlossenen Gefäſs bestimmbar. Beugt man hierdurch dem Entweichen des W. vor, so giebt es keinen Unterschied im F. der SS. oder ihrer Mischungen mit Anhydrid bei langsamer oder rascher Erhitzung, weil sich das Gleichgewicht momentan einstellt. (Z. physik. Ch. **41**. 353—69. 25/7. Amsterdam. Univ.-Lab.)

BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

C. Graebe, *Über die Beständigkeit der Hypochlorite und Hypobromite.* Vf. hat im Anschluſs an seine Unterss. über die HOFMANN'sche Rk. (vgl. S. 639) eine Reihe von Verss. über die Darst. und Beständigkeit der Hypochlorite u. Hypobromite ausgeführt. Die Darst. der ersteren im Laboratorium ist sicherer als die der letzteren, da beim Eintropfen von Br in eine Alkalilsg. die Menge des gebildeten Hypobromits nur dann dem zugefügten Br entspricht, wenn das Eintropfen langsam unter Umrühren zur gut gekühlten Lösung erfolgt. Sonst erhält man Differenzen an wirksamem Br bis zu 1%. Beim Einleiten von Chlor, aus $KMnO_4$ bereitet, bleiben die Differenzen innerhalb der Versuchsfehler. Die Anwendung von $KMnO_4$ zur Chlordarst. ist derjenigen des Na-Chlorats vorzuziehen, da sich der Gehalt der Hypochloritlsgg. aus der Menge des angewendeten $KMnO_4$ berechnen läſst; 50 g $KMnO_4$ entsprechen 55 g Cl oder 57,8 g Natriumhypochlorit. Zur Darst. verwendet man HCl (D. 1,17) und leitet das Cl in eine Lsg. von 100 g NaOH in 900 ccm W. Zur Erhöhung der Haltbarkeit ist es nötig, daſs die Lsgg. überschüssiges Alkali enthalten. Vf. hat darüber eine Reihe von Verss. angestellt, deren Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt sind. Aus derselben ist ersichtlich, daſs Hypochloritlsgg., welche auf 2 Atome 2 Mol. NaOH enthalten, schon nach 1 Tag den gröſsten Teil ihrer Wirksamkeit infolge B. von Natriumchlorat verloren hatten; die Beständigkeit nimmt schon bei $^1/_4$ Mol. überschüssigem NaOH erheblich zu. Solche Lsgg. besitzen noch nach 6 Tagen nahezu den vollen Grad ihrer Wirksamkeit; Lsgg., welche auf 2 Cl 3 Mol. NaOH enthalten, sind nach 23 Tagen noch intakt. Die Temperatur des Aufbewahrungsortes betrug im Durchschnitt 18°. Der Einfluſs des Lichtes wurde ebenfalls durch einen Vers. ermittelt; er zeigte, daſs der Chlorgehalt einer Lsg. von 5,1% aktivem Cl nach 14tägigem Stehen im Lichte auf 3,3%, im Dunkeln auf 4,8% zurückgegangen war. Hypobromitlsgg., welche kein überschüssiges Alkali enthalten, sind noch unbeständiger als Hypochloritlsgg. Im Gegensatz zu letzteren sind aber auch die einen Überschuſs an Alkali enthaltenden Hypobromitlsgg. sehr unbeständig. Eine Tabelle giebt hierüber Aufschluſs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2753 bis 2756. 26/8. [14/8.] Genf. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

K. Kellner, *Über das Verhalten von Brom gegen Entladungen hochgespannter elektrischer Ströme.* Brom wurde in Glasgefäſsen von der Art der Ozonröhren der Einw. von Teslaschwingungen von 250000—300000 Volt unterworfen. Es bildet sich ein krystallinischer Belag von schwefelgelber Farbe in den Röhren, während das Brom absorbiert wird. Der Vf. glaubt, daſs durch die Schwingungen eine Umlagerung des Broms herbeigeführt sein könne. Er erinnert an seine früheren Verss., bei denen er Chlor durch Teslaschwingungen so modifiziert habe, daſs es im Dunkeln mit Essigsäure Chloressigsäuren bildet, während gewöhnliches Chlor nur im Lichte so wirkt. (IX. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg. [9/5.*] Z. f. Elektrochemie **8**. 500—4. 24/7.) BODLÄNDER.

Arthur M. Herbert, *Einfluſs der Anwesenheit von Wasserstoff auf die Stärke der Linien des Kohlenstoffspektrums.* Veranlaſst durch die Beobachtung von HUGGINS, daſs die starke Kohlenstofflinie im Rot durch die gleichzeitige Gegenwart des Wasserstoffspektrums zum Verschwinden gebracht wird, hat Vf. das Verhalten der wichtigsten Kohlenstofflinien bei Anwesenheit von H untersucht. Es zeigte sich, daſs nur die rote Linie (richtiger das Linienpaar λ = 6583 und 6577) eine auſsergewöhnliche Beeinflussung erfährt, nicht aber die starke Linie 4266 im Violett und die an sich schwächeren Linien 5640 und 5145. Das Versuchsverf. bestand darin,

dafs von einem Aspirator aus bei Atmosphärendruck ein Gemisch von bekannter Zus. aus CO_2 und H langsam durch ein Entladungsrohr geleitet wurde, in dem sich zwei Pt-Ir-Elektroden in 3 mm Entfernung befanden; bei einigen Verss. waren noch besondere Vorkehrungen getroffen, um Täuschungen durch Kontrastwirkung auszuschliefsen. Ein Gemisch mit 5°/₀ H zeigte die rote Wasserstofflinie und die rote Kohlenstofflinie ungefähr gleich stark, während bei 50°/₀ H die letztere nur zuweilen schwach aufschimmerte; die violette Linie war noch bei 90°/₀ deutlich sichtbar. Versuche mit CO oder Leuchtgas statt CO_2 zeigten dieselbe Beeinträchtigung der roten Kohlenstofflinie durch das Wasserstoffspektrum. (Philos. Mag. [6] **4**. 20?—7. 1/8.)
Mittasch.

Hugh Ramage, *Spektra von Kalium, Rubidium und Cäsium.* In einer früheren Arbeit (Proc. Royal Soc. London **70**. 1; C. **1902**. I. 1391) hat Vf. gezeigt, dafs die Differenzen zwischen den Hauptserien der Spektrallinien der genannten Metalle nur eine Funktion des Atomgewichtes sind, u. dafs auch eine nahe Beziehung zwischen den Nebenserien u. dem Atomgewicht besteht. Da die Linien der Nebenserien nur unvollständig bekannt waren, hat Vf. an den Flammenspektren von K, Rb, Cs (in einer O-H-Flamme, mit einem Spektrometer von Liveing und unter Benutzung der Funkenspektren von Fe, Ti etc. als Vergleichsspektren) genaue Messungen vorgenommen und insbesondere eine Anzahl schwache, diffuse Linien, deren es in den Nebenserien mehr als in der Hauptserie giebt, bestimmt; die Resultate betreffs der Hauptserie, der 1. und 2. Nebenserie sind zusammen mit Messungen von Liveing und Dewar, Lecoq de Boisbaudran, Kayser und Runge in einer Tabelle wiedergegeben. Die früheren Schlufsfolgerungen über den Zusammenhang von Atomgewicht u. Spektrallinien haben sich durchaus bestätigt. Wählt man das Quadrat des Atomgewichts (W^2) als Ordinate, die Schwingungszahl (μ) als Abscisse, so schneiden sich die Linien, welche die korrespondierenden Glieder homologer Linienpaare verbinden, in $W = 0$. Die Differenz zwischen den zwei Grenzen einer Serie ist eine lineare Funktion des Atomgewichts. Vf. stellt für jede Nebenserie eine Gleichung von der Form: $\mu = a + b W^2$ auf, die gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten giebt. Die Hauptserie ist mit den Nebenserien (besonders genau mit der zweiten) durch das Gesetz von Rydberg, bezw. Schuster verknüpft. Alle starken Linien und auch die meisten schwachen lassen sich in den drei Serien unterbringen. (Proc. Royal Soc. London **70**. 303—12. 29/7. [14/5.] Cambridge. St. Johns College.) Mittasch.

G. Wyrouboff, *Noch einige Worte zur Meigen'schen Reaktion.* Panebianco unterzog (Rivista di Mineralogia e Cristallografia **28**. 5) die Meigen'sche Beobachtung (Centralblatt für Mineralogie etc. **1901**. 577—78; C. **1901**. II. 112) über die Färbbarkeit des Ca-Carbonats mit Kobaltnitrat einer eingehenden Kritik u. hob hervor, dafs die Rk. etwas anders verläuft, als von Meigen angegeben wurde. Vf. betont, dafs durch diese Einwände der hohe Wert der Rk. für die Unterscheidung des Aragonits vom Calcit in keiner Weise geschmälert wird. Ferner wendet er sich gegen die von Panebianco über den Verlauf der Rk. aufgestellte Formel und gegen die an seinen, des Vf.'s, theoretischen Schlufsfolgerungen ausgeübte Kritik. (Bull. Soc. franç. Minér. **25**. 69—71.)
Hazard.

L. C. Jones, *Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Borate des Bariums.* Morse und Burton beschrieben 1888 (Amer. Chem. J. **10**. 154—58) eine Methode zur Abtrennung und Bestimmung der Borsäure, gegen welche Vf. (Am. J. Science, Silliman [4] **5**. 442—46; C. **98**. II. 314. 1032) Bedenken geltend machte. Da die von Morse und Horn in Aussicht gestellten abschliefsenden Unterss. zu lange auf sich warten lassen, suchte Vf. folgende Frage zu beantworten: Wie viel des gesamten Bariums wird durch Kohlendioxyd aus einer Mischung, die Borsäure u. einen Über-

schufs von Bariumhydrat enthält, in Carbonat übergeführt, und wie viel von diesem Bariumcarbonat läfst sich nach dem Abdampfen und Glühen in Borat zurückverwandeln? Die angestellten Experimente führten zu folgenden, für die MORSE'sche Methode ungünstigen Resultaten: 1. Das Kohlendioxyd zers. das Bariummetaborat sowohl in wss. wie in alkoh. Lsg. — 2. Die frei gewordene Borsäure scheint teilweise während des Eindampfens zur Trockenheit, besonders aber vor der Erreichung der Temperatur zu entweichen, bei der sie sich, die CO_2 ersetzend, wieder vollständig mit dem Barium verbinden würde. — 3. Ein Gemisch, welches Bariumcarbonat und hydratische Borsäure oder Bariumcarbonat mit hydratischem Metaborat u. Borsäure oder Bariumcarbonat und hydratisches Metaborat enthält, kann nicht mit Sicherheit in für die Wägung geeignete bestimmte Zus. gebracht werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **14.** 49—56.) ETZOLD.

Geoffrey Martin, *Bemerkungen zu A. Bach: Einwirkung von H_2O_2 auf Permangansäure.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34.** 3851; C. **1902.** I. 97.) Vf. wendet sich gegen die Behauptung BACH's, dafs es höchst befremdend sei, mit TRAUBE anzunehmen, dafs H_2O_2 leicht oxydierbaren H in direkter Verb. mit aktivem O enthalte. Allerdings schliefst die letztere Auffassung die Annahme eines zweiwertigen H in sich, doch sind in den letzten Jahren auch andere Verbb. des H (mit mehr positiven Elementen) wie Na_2H, K_2H, Pd_2H, NbH, Vd_3H_2, CuH dargestellt worden, in denen H mehrwertig auftritt; die Unbeständigkeit dieser Verbb. kann nicht zu Einwänden veranlassen, da die Stabilität von variablen Bedingungen abhängt. Die Konstitutionsformel $\begin{matrix}O-H\\ |\quad\ |\\ O-H\end{matrix}$ bringt zum Ausdruck, dafs H_2O_2 nicht oxydiertes W., sondern eine reduzierte O-Molekel ist; aus dem physikalischen wie dem chemischen Verhalten des H_2O_2 geht ziemlich sicher hervor, dafs keine Hydroxylgruppen vorliegen. — Die Eigentümlichkeit des H, sich gegenüber elektronegativen Elementen (meist) einwertig, gegenüber positiven mehrwertig zu verhalten, zeigen, nur im umgekehrten Sinne, auch die Halogene, indem sie gegen elektronegative Elemente oder Gruppen mehrwertig sind. Eine variable Valenz zeigen auch die Metalle in ihren gegenseitigen Verbb. (Chem. News **86.** 50—51. 1/8. [26/5.] Berlin. Univ.) MITTASCH.

Georges Viard, *Über die Fällung der Chloride und Bromide des Kadmiums, Quecksilbers und Zinns durch Schwefelsäure.* (Vergl. S. 563.) Die Chloride und Bromide des Cd, Hg und Sn werden durch überschüssige, konz. H_2SO_4 aus ihren Lsgg. als weifse Ndd. gefällt; das l. c. genannte Reagens ist also zur Charakterisierung dieser Salze nicht brauchbar. — Durch konz. H_2SO_4 entsteht noch in einer $CdCl_2$-Lsg. 1 : 200 sofort ein Nd., in einer solchen von 1 : 500 in einigen Minuten noch eine Trübung. Die Fällung ist hier also eine noch vollständigere, als beim $CuCl_2$, auch wird das $CdCl_2$ von der H_2SO_4 noch weniger angegriffen, als das $CuCl_2$. Der Nd. besteht je nach dem angewandten H_2SO_4-Überschufs aus wasserfreiem $CdCl_2$ oder aus dem Monohydrat $CdCl_2 \cdot H_2O$. Letzteres bildet sich auch, wenn man das gewöhnliche Hydrat $+ 2H_2O$ oder das Anhydrid an der Luft liegen läfst; es geht seinerseits bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über H_2SO_4 langsam in das Anhydrid über. — $CdBr_2$ wird nur als Anhydrid gefällt und durch die H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht angegriffen. Es entsteht noch in einer Verdünnung von 1 : 800 ein deutlich wahrnehmbarer Nd. Ein Gemisch von 1 Vol. 10%ig. $CdSO_4$-Lsg. mit 10 Vol. konz. H_2SO_4 ist demnach ein sehr scharfes Reagens auf Chloride und Bromide, doch ist eine Unterscheidung der beiden Halogenwasserstoffsäuren unmöglich, da die Ndd. in beiden Fällen weifs sind. — $HgCl_2$ u. $HgBr_2$ werden durch konz. H_2SO_4 als Anhydride gefällt. — $SnCl_2$ u. $SnBr_2$ geben mit dem l. c. genannten $CuSO_4$-Reagens gelblichweifse, bezw. violettweifse Ndd., die fast so-

fort weiß werden, da das durch die H_2SO_4 ausgefällte $SnCl_2$ und $SnBr_2$ das zuerst gebildete $CuCl_2$ und $CuBr_2$ in weißes Cu_2Cl_2 u. Cu_2Br_2 verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 242—44. [28/7.*].) Düsterbehn.

Organische Chemie.

G. Wyrouboff, *Die Krystallform des Didymoxalats*. Die mit den entsprechenden Cer- und Lanthanverbb. isomorphen Krystalle des Didymoxalats stimmen nach dem Ergebnis der chemischen Analyse nicht besonders gut zu der Formel $3(DiOC_2O_3)\cdot 11H_2O$, doch war das wohl hauptsächlich eine Folge von Verunreinigungen des Didyms, namentlich mit Samarium. Das Krystallsystem ist das monokline, man hat Säulen mit (001), (010), (012), (111), ($\bar{1}$11), (121), ($\bar{1}$21), 1,0693 : 1 : 2,1346, ac = 92° 47′. Spaltbarkeit wie bei den Ce- und La-Verbb. nach einer Längsrichtung. (Bull. Soc. franç. Minéral. **25**. 66—69.) Hazard.

G. Wyrouboff, *Berylliumoxalate*. *Berylliumoxalat*, $Be_2O_3\cdot 3C_2O_3\cdot 9H_2O$, entspricht genau der durch Rosenheim u. Woge (Z. anorg. Ch. **15**. 283—318; C. **97**. II. 1131) aufgestellten Formel. Es verliert bei 110° $6H_2O$. Es ist dimorph, indem es einmal ganz unbestimmbare Nadeln, dann aber auch bis mehrere Millimeter dicke rhombische Platten bildet, deren Kanten durch Pyramidenflächen abgestumpft werden. 0,8532 : 1 : 1,6625. Ebene der optischen Axen parallel (010), positive spitze Bisectrix senkrecht zu (100). Außerordentlich starke Doppelbrechung. — *Berylliumkaliumoxalat*, $Be_2O_3\cdot 6C_2O_3\cdot 3K_2O$. Unbestimmbare, in W. swl. Krystalle, die sich vielleicht zur analytischen Trennung des Be von Fe u. Al eignen. — *Berylliumrubidiumoxalat*, $Be_2O_3\cdot 6C_2O_3\cdot 3RbO$, ist in W. wesentlich leichter l. als das vorige Salz. Es bildet trikline, meist verzwillingte [nach (111)], keine Spaltbarkeit aufweisende, zu Messungen wenig geeignete Krystalle von höchst wechselndem Habitus. 1,0814 : 1 : 1,2575, bc = 78° 40′, ac = 86° 46′, ab = 105° 40′. Mit der entsprechenden, von Rammelsberg beschriebenen Ammoniumverb. herrscht kein Isomorphismus. — *Berylliumnatriumoxalat*, $Be_2O_3\cdot 6C_2O_3\cdot 3Na_2O\cdot 5H_2O$, ist möglicherweise eine Mischung zweier Hydrate mit 3, resp. $4H_2O$, ist swl. in W., giebt sein W. bei 120° nur schwer und wahrscheinlich nicht vollständig ab. — *Berylliumlithiumoxalat*, $Be_2O_3\cdot 6C_2O_3\cdot 3Li_2O\cdot 6H_2O$. Außerordentlich ll., ihr W. bei 110° leicht abgebende, monokline, dünne Täfelchen nach der Basis, 0,6163 : 1 : 1,5445, ac = 91° 42′. — Vf. wendet sich gegen die von Rosenheim und Woge auf die Zweiwertigkeit des Berylliums gezogenen Schlüsse u. beruft sich auf seine eigenen früheren Unterss. (Bull. Soc. franç. Minéral. **23**. 69 und **24**. 86). Die Thatsache, daß das Berylliumoxyd durch Ammoniak vollständig ausgefällt wird, gilt auch vom Eisenoxyd, selbst die Thonerde wird bekanntlich fast vollständig niedergeschlagen, nur das Chromoxyd verhält sich abweichend. Von den Ndd. wies Vf. nach, daß sie nicht reine Hydroxyde, sondern stets oxalsäurehaltig sind. Das Beryllium verhält sich also in dieser Beziehung genau so wie die Sesquioxyde. Der Umstand, daß die komplexen Oxalate der Sesquioxyde bis auf das Chromoxalat nicht auskrystallisieren, kann nicht als Beweis für die Zweiwertigkeit des Be gelten. Die weinsauren Be-Verbb. verhalten sich genau so wie die entsprechenden Salze der Sesquioxyde. Daß eine Berylliummolybdänsäure, bezw. deren Salze noch nicht dargestellt worden sind, ist nur ein negativer Beweis. Endlich ist die von den genannten Autoren aufgestellte Behauptung, daß das Be mit den Alkalien Sulfiddoppelsalze bilde, die Sesquioxyde aber nicht, hinfällig geworden, nachdem Recoura (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 168—71; C. **98**. I. 827) das betreffende Doppelsalz des Chroms und Natriums thatsächlich dargestellt hat. (Bull. Soc. franç. Minéral. **25**. 71—84.) Hazard.

Richard Willstätter und **Walter Kahn**, *Über die Einwirkung organischer Säureester auf tertiäre Basen.* WILLSTÄTTER zeigte vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 584; C. 1902. I. 570), dafs sich Ester dialkylierter α-, β- u. γ-Aminosäuren der Fettreihe beim Erhitzen über den Kp. in die isomeren Betaïne, bezw. deren Spaltungsprodukte umwandeln.

$$N(CH_3)_2\cdot(CH_2)_n-CO\cdot OCH_3 \longrightarrow \overline{N(CH_3)_3\cdot(CH_2)_n\cdot CO\cdot O}.$$

Die Vff. haben nun gefunden, dafs dieselbe Rk. auch intermolekular überraschend leicht stattfindet; z. B. addiert Trimethylamin bei 80—100° Benzoësäuremethylester unter B. von Tetramethylammoniumbenzoat nach der Gleichung:

$$N(CH_3)_3 + C_6H_5\cdot COOCH_3 = N(CH_3)_4\cdot OOC\cdot C_6H_5.$$

Die Ester zweibasischer SS., wie Oxalsäure- oder Phtalsäuredimethylester vereinigen sich mit einem Molekül Trimethylamin zum estersauren Tetraalkylammoniumsalz; Dimethylanilin reagiert hingegen mit Benzoësäureester selbst beim Erhitzen auf ca. 300° nicht.

Trimethylamin wurde unter starker Kühlung und Ausschlufs von Feuchtigkeit in Benzoësäuremethylester eingeleitet und das Gemisch im Einschmelzrohr auf 80° erwärmt. Man fällt das Reaktionsprod. mit Ä. und saugt das *Tetramethylammoniumbenzoat*, $C_{11}H_{17}O_2N$, ab. Ausbeute 50% der Theorie. Farblose Nadeln vom F. 192°. Ll. in absol. A.; reagiert neutral und wird durch Kochen mit Alkalien nicht zers.; mit KJ-Lsg. entsteht das Tetramethylammoniumjodid. — Trimethylamin und Essigsäuremethylester geben nach derselben Methode das *saure Tetramethylammoniumacetat*, $N(CH_3)_4O\cdot CO\cdot CH_3 + CH_3CO_2H$, dessen Entstehung wahrscheinlich einem partiellen Zerfall des Esters, trotz Wasserausschlufs, zuzuschreiben ist. Weifse, zerfliefsliche Krystalle vom F. 90° (unscharf). Zers. bei 195°; reagiert sauer, entwickelt aus Sodalsg. CO_2 ohne Entw. eines flüchtigen Amins. Die Essigsäure wird im Vakuumexsikkator nicht abgespalten.

Trimethylamin und Oxalsäuredimethylester reagieren schon bei gewöhnlicher Temperatur, quantitativ bei 115—120° unter B. von *oxalmethylestersaurem Tetramethylammonium*, $N(CH_3)_4O_2C\cdot CO_2CH_3$. Farblose Krystalle vom F. 125° (Erweichen bei 100°), Zers. von 140—220°; durch SS. entsteht primärer Oxalsäuremethylester. — Triäthylamin und Oxalsäurediäthylester reagieren weniger glatt unter B. der entsprechenden Tetraäthylammoniumverbindung.

Trimethylamin und Phtalsäuredimethylester geben bei 205° quantitativ *phtalmethylestersaures Tetramethylammonium*, $C_6H_4(CO_2CH_3)[CO_2N(CH_3)_4]$, F. 150°, erweicht bei 132°. Sll. in W. u. A.; durch SS. entsteht Phtalsäure. WILLSTÄTTER kommt schliefslich auf die WERNER'sche Theorie der Ammoniumverbb. zu sprechen. Durch die angeführten Beobachtungen ist die Analogie zwischen den Betaïnen und den quarternären Ammoniumsalzen vervollständigt worden. Die nach der WERNER'schen Theorie für Betaïn und sein Chlorhydrat etwa sich ergebenden Formeln tragen aber nach Ansicht des Vf.'s der B. u. Beständigkeit des Betaïns u. seiner Analogie mit anderen Ammoniumverbb. nicht so ungezwungen Rechnung, wie die alte Auffassung, nach welcher das O-Atom mit seiner freien Valenz an den N tritt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2757—61. 26/8. [16/8.] München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften.) HÖNIGSBERGER.

F. Krafft, *Über Bildung kolloidaler Hohlkörper aus Heptylaminseifen u. Wasser.* I. Vf. giebt zunächst eine Übersicht der Litteratur über die sogen. „Myelinformen", welche bei Einbringung von Seifentropfen in W. entstehen. Man hat diese kolbigfadenförmigen mikroskopischen Gebilde, die den Lichtstrahl polarisieren u. doppelt brechen, als Prodd. unvollständiger Emulgierung aufgefafst. Vf. betrachtet sie als den Ausdruck von Quellungsprozessen an kolloidalen Hohlkörpern; die Bedingungen,

welche für B. eines haltbaren Schaumes, also kolloidale Membranbildung, günstig sind, begünstigen auch die B. der Myelinformen. — Es besteht ein allmählicher Übergang von Krystalloiden zu Kolloiden; bei Natriumseifen nimmt der kolloidale Charakter zu mit dem Wachsen des Anions, bei Alkylammoniumsalzen mit dem Wachsen des Kations (i. e. des Alkylrestes). Es war deshalb zu erwarten, daſs z. B. die Heptylaminsalze der höheren Fettsäuren vorzüglich kolloidalen Charakter und damit membranbildende Eigenschaften besitzen. Dies ist auch der Fall (vgl. nachsteh. Ref.); da die kolloidalen Hohlkörper aus Heptylaminseifen sehr quellungsfähig sind, geben sie ausgezeichnete „Myelinformen". — Um die B. der Myelinformen und ihr optisches Verhalten aus der Natur des kolloidalen Zustandes herzuleiten, wendet Vf. seine „molekularmechanische" Betrachtungsweise der kolloidalen Lsgg. an. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 364—75. 17/6. 1902. [15/12. 1901.] Heidelberg.) Burian.

F. Krafft u. **R. Funcke**, *Über Bildung kolloidaler Hohlkörper aus Heptylaminseifen u. Wasser.* II. Heptylamincarbonat giebt schöne Myelinbildungen mit W.; viel beständiger aber sind jene der Heptylaminsalze tiefschmelzender Ölsäuren. Diese Seifen können leicht durch Vermischen äquivalenter Mengen der Komponenten dargestellt werden. *Heptylaminoleat*, $C_7H_{15}\cdot NH_2\cdot C_{18}H_{34}O_2$, F. 13,8°; *Heptylaminelaïdat*, $C_7H_{15}\cdot NH_2\cdot C_{18}H_{34}O_2$, F. 45,0°. *Heptylaminerukat*, $C_7H_{15}\cdot NH_2\cdot C_{22}H_{42}O_2$, F. 21,5°; *Heptylaminbrassidat*, $C_7H_{15}\cdot NH_2\cdot C_{22}H_{42}O_2$, F. 44,5°. Zur B. quellungsfähiger kolloidaler Hohlkörper besonders geeignet ist das Erukat; die höher schm. Seifen (Elaïdat, Brassidat) geben Myelinformen nur mit erwärmtem W. Beim Abkühlen wandeln sich die Quellungskörper unter Schrumpfung in Krystalle um. — Vff. beschreiben genau die Erscheinungen, welche beim Zusammenbringen jeder der genannten Seifen mit W. zur Beobachtung gelangen. — Die kolloidalen Hohlkörper zeigen Osmoseerscheinungen. Sind sie durch Einbringen in 1°/₀ige KNO_3-Lsg. erzeugt, so lassen sie bei Zusatz von W. (u. Mkr.) Volumzunahme unter Membranverdünnung erkennen, werden kugelig und platzen schlieſslich; sind die Myelinformen dagegen mit reinem W. hergestellt, so schrumpfen sie bei Zusatz von Salzlsgg. — Mit Methylenblau, Malachitgrün und Fuchsin färben sich die kolloidalen Hohlkörper intensiv. Sie bewirken Polarisation und Doppelbrechung des Lichtes; diese optischen Phänomene verschwinden beim Erstarren der Hohlkörper zu Krystallen (durch Abkühlung). — „Myelinbildung" zeigen auch andere Aminsalze; die Grenzfälle sind gegeben einerseits durch übermäſsige Gröſse des Moleküls (z. B. Hexadecylaminoleat) wegen zu geringer Quellbarkeit, andererseits durch nicht genügende Gröſse des Moleküls (z. B. Hexadecylaminacetat) wegen allzu erheblicher Löslichkeit. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 376—85. 17/6. 1902. [15/12. 1901.] Heidelberg.) Burian.

Richard Willstätter, *Über Betaïnchloraurat.* Die erheblichen Abweichungen in den Beobachtungen von E. Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 167; **35**. 1593; C. **1902**. I. 1275) und Willstätter (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 597; C. **1902**. I. 570) über das Betaïngoldsalz glaubt Vf. auf Dimorphie des normal zus. Betaïnchloraurats zurückführen zu können. Dasselbe existiert in einer rhombischen Form (hochschm. Salz von E. Fischer) und in einer um 40—50° niedriger schmelzenden oktaëdrischen Modifikation; auſserdem existieren noch die bereits von Fischer beschriebenen Krystallisationen von niedrigerem Goldgehalt. Die Dimorphie des Betaïnchloraurats läſst sich wohl auf die nämliche Ursache zurückführen, wie die bei anderen Tetraalkylammoniumsalzen beobachtete Isomerie. Wahrscheinlich werden die Differenzen in den Angaben über das Platinat des Betaïns auf ähnlichen Ursachen beruhen.

1. Oktaëdrische Modifikation des Betaïnchloraurats wird erhalten beim Umkrystallisieren des Goldsalzes aus reinem W., aus sehr verd. HCl (weniger

als 1 Tl. HCl in 1000 Tln. W.), besonders aber aus Lsgg., die überschüssiges Goldchlorid oder etwas freies Betaïn erhalten. Vf. hat die folgenden Bedingungen als besonders günstig ermittelt: a. Man löst 1 g Goldsalz in 21 g h. W. unter Zusatz von 0,02—0,04 g Goldchlorid und saugt nach 50—70 Min. die ausgeschiedenen Krystalle ab. b. Man löst 1 g Aurat in 20—30 g h. W. unter Zusatz von 0,04 bis 0,06 g Betaïn und saugt nach dem Abkühlen auf 25° ab. Man erhält mattgelbe mikroskopische Oktaëderskelette der Zus. $C_5H_{12}O_2NCl_4Au$ vom F. 200—209° (unkorr.). Durch HCl erfolgt Überführung in die rhombische Modifikation, was unter dem Mikroskop zu beobachten ist.

2. Rhombische Modifikation des Betaïnchloraurats entsteht nach den von E. Fischer angegebenen Bedingungen (vgl. oben). Vierseitige, rhombische Tafeln vom F. 248—250° (korr.) Doppelbrechung; parallele Auslöschung.

3. Betaïnchloraurat von niedrigerem Goldgehalt erhält man, wenn man bei der Darst. der regulären Modifikation in konz. oder zu verd. Lsg. arbeitet, zu rasch abkühlt oder die Ausscheidung längere Zeit mit der Fl. in Berührung läßt. In diesen Fällen enthalten die Oktaëderskelette Würfelskelette oder vierseitige Blättchen beigemengt. Der Goldgehalt variiert zwischen 42,29—42,55 % (Theorie 43,19). Krystallisationen mit noch niedrigerem Goldgehalt erhält man nach E. Fischer beim Umkrystallisieren aus reinem W. (Au-Gehalt 40,41—41,34 %). — Beim Umkrystallisieren des Betaïnchloraurats unter Zusatz von Betaïnchlorhydrat und freiem Betaïn erhielt Vf. goldgelbe, hexaëdrische Skelette vom F. 214—215° unter Zers. Möglicherweise liegt hier die Verb. $C_5H_{11}O_2N \cdot HCl_4Au \cdot 2H_2O$ vor. Zur analytischen Identifizierung des Betaïns empfiehlt es sich, wie schon E. Fischer angeraten hat, das Goldsalz aus verd. HCl umzukrystallisieren u. die beständigere hochschm. Form darzustellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2700—3. 26/8. [16/8.] München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften.) Hönigsberger.

Julius Wohlgemuth, *Über das Verhalten der α-Glucoheptose im tierischen Organismus.* Während die Kohlehydrate der 5- und 6-, ebenso wie die der 3- und 4-Kohlenstoffreihe des öfteren Gegenstand physiologischer Unters. waren, ist das Verhalten der kohlenstoffreicheren Zucker noch unerforscht. Die Verss. des Vf.'s bezwecken die Ausfüllung dieser Lücke, als Versuchsmaterial diente die bereits von ihrem Entdecker (E. Fischer, Liebig's Ann. **270**. 69; C. **92**. II. 399) für physiologische Zwecke empfohlene, verhältnismäßig leicht zugängliche *α-Glucoheptose.*

Chemisches. Da die bisher bekannten Derivate der α-Glucoheptose sich zu deren Bestimmung nicht eignen, so handelte es sich zunächst darum, eine hinreichend genaue Methode zur quantitativen Bestimmung des Zuckers auszuarbeiten. Als zweckmäßigstes Verf. erwies sich seine Umwandlung in das Diphenylhydrazon; ferner wurde bei allen Urinunterss. die Drehungsbestimmung vorgenommen; zu gelegentlicher Orientierung dienten auch das schon von E. Fischer beschriebene α-Glucoheptosazon und eine neue Farbrk. — Zur Darst. von *α-Glucoheptosediphenylhydrazon,* $CH_2OH \cdot (CHOH)_5 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5)_2$, fügt man zu 0,5 g in wenig Wasser gelöster α-Glucoheptose 1 g Diphenylhydrazin und 20 ccm absoluten A. und erhitzt ½ Stde. auf dem Wasserbade; die sich abscheidenden weißen Krystalle (u. Mkr. spießige Nadeln) werden nach längerem Stehen abgesaugt und mit 96%ig. A. und Ä. gewaschen. Das Hydrazon ist optisch inaktiv und schm. bei 140°. — Zur quantitativen Bestimmung der α-Glucoheptose im Harn werden 100 ccm Harn mit 30%ig. Essigsäure angesäuert, auf 20 ccm eingedampft und mit 40 ccm h. 96%ig. A. versetzt; nach mehrstündigem Stehen filtriert man, wäscht mit 50 ccm 50—60%ig. A. nach, fügt Diphenylhydrazin hinzu u. erwärmt 1 Stde. im sd. Wasserbade; die nach 24-stündigem Stehen ausgeschiedene Krystallmasse filtriert man in einem Goochtiegel ab, wäscht mit A. und Ä. und trocknet bei 75° bis zur Gewichtskonstanz. — Das

gleichfalls vom Vf. neu dargestellte *α-Glucoheptosemethylphenylhydrazon*, $CH_2OH \cdot (CHOH)_5 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5)(CH_3)$, aus 0,4 g *α*-Glucoheptose, die in wenig h. W. gel. ist, und 0,5 g Methylphenylhydrazin in 10 ccm absolutem A., bildet weiße Krystalle, die u. Mkr. als feine, verfilzte Nadeln erscheinen, bei 150° schm. und keine merkliche Drehung aufweisen. — Von dem in der üblichen Weise bereiteten *α-Glucoheptosazon* zeigten 0,15 g im NEUBERG'schen Pyridinalkoholgemisch eine Drehung von +0° 30′ (100 mm-Rohr). — Mit Orcin und Phloroglucin liefert die *α*-Glucoheptose Spektralreaktionen, welche der von TOLLENS beschriebenen Pentosenrk. sehr ähnlich sind. Erwärmt man 5 ccm einer 0,1%ig. Lsg. von *α*-Glucoheptose mit einigen Körnchen Orcin und 5 ccm rauchender HCl, so nimmt die Lsg. einen rosafarbenen Ton an, der bald in blaurot übergeht; schüttelt man mit Amylalkohol aus, so wird die Farbe violettstichig, und im Spektroskop kann man einen schmalen Streifen im Rot und einen breiten, dunkeln, im Vergleich zum Pentosenstreifen deutlich nach rechts verschobenen Streifen im Grün beobachten. Beim Kochen der *α*-Glucoheptose mit Phloroglucin tritt gleichfalls schon nach kurzer Zeit Trübung und dunkelrote Färbung ein; der amylalkoh. Auszug ist braunrot u. zeigt einen breiten Absorptionsstreifen im Grün. Vergleicht man diese Farbrkk. mit dem Verhalten des Glycerinaldehyds einerseits, des Glykolaldehyds, der Aldotetrose u. der Aldohexose, die mit Orcin und Phloroglucin nicht reagieren, andererseits, so kann man mit großer Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs der positive Ausfall der beiden Farbrkk. an eine ungerade Kohlenstoffanzahl im Molekül des Zuckers geknüpft ist.

Physiologisches. Zur Erforschung des Verhaltens der *α*-Glucoheptose im tierischen Organismus wurden ein u. demselben Kaninchen in fünftägigen Intervallen je 0,3—0,5 g des Zuckers einmal per os, das zweite Mal subcutan und das dritte Mal intravenös verabreicht u. der jedesmal nach 24 Stunden gelassene Harn in der angegebenen Weise untersucht. Im ersten Falle wurden 29,4%, im zweiten 43,92% und im dritten 50,23% der verabfolgten Menge des Zuckers unverändert im Harn wieder vorgefunden (in den Fäces fand sich keine Spur desselben), es tritt also auch hier die Thatsache in Erscheinung, dafs der Zucker am besten auf dem Wege durch den Darm und am schlechtesten bei direkter Einspritzung in die Vene ausgenutzt wird. Da die *α*-Glucoheptose zu den nicht gärenden Zuckern gehört, so bestätigt ferner der erste Vers. den von M. CREMER aufgestellten Satz, dafs nicht gärender Zucker schwerer assimiliert wird als gärender. — Auch eine Reihe von Glykogenverss. wurden mit der *α*-Glucoheptose angestellt, dieselben boten ein besonderes Interesse in Hinsicht auf die Frage, ob etwa durch Verfütterung eines 7-Kohlenstoffzuckers ein Glykogen mit 7 C-Atomen zu gewinnen sei. Kaninchen, die durch Hungern ca. $^2/_5$ ihres Anfangsgewichtes verloren hatten, erhielten je 6 g *α*-Glucoheptose mittels Schlundsonde; die Leber der Tiere wurde nach zuvorgegangener Behandlung mit A. und Ä. mit Kali aufgeschlossen u. nach der PFLÜGER-KÜLZ'schen Methode auf Glykogen verarbeitet. Die Verss. verliefen insofern ergebnislos, als in den Lebern lediglich das gewöhnliche Glykogen aufgefunden wurde, ob dasselbe durch Umwandlung des 7-Kohlenstoffzuckers in einen solchen von 6 C-Atomen entstanden oder einzig gespartes Glykogen ist, entzieht sich der Beurteilung. — In den alkoh.-äth. Leberextrakten wurde durch Titration ein nicht unerheblicher Zuckergehalt festgestellt; ob dieser Zucker in der Leber präformiert war oder postmortal durch fermentative Wirkung gebildet wurde, mufs dahingestellt bleiben. — Bemerkenswert ist endlich, dafs der Harn der zu den Glykogenverss. verwandten Kaninchen nur noch sehr geringe Mengen unveränderter *α*-Glucoheptose — 5,095—6,36% der verabreichten Menge — enthielt, ein neuer Beweis dafür, dafs die Assimilationsgrenze bei Hungertieren wesentlich höher liegt als bei normal ernährten Tieren. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 568—79. 16/7. Berlin. Chemisches Laboratorium des pathologischen Instituts der Universität.) HENLE.

A. Hantzsch, *Strukturisomerie bei Salzen.* Man nimmt an, daſs die *Cyanursäure* tautomer reagiert, weil sie zwei Reihen von isomeren Estern giebt. Die Isomerie scheint auch bei den Quecksilbersalzen zu bestehen. Das eine, das der Formel $(CN)_3(Ohg)_3$ entspricht, entsteht durch Umsetzung von Alkalicyanurat mit Merkurisalzen bei 0°, das andere von der Formel $(CO)_3(Nhg)_3$ durch Umsetzung bei 100°. Auſserdem bildet sich letzteres durch die Einw. von Cyanursäure auf Merkuriacetat. Das Stickstoffsalz wird durch Natronlauge nicht angegriffen, das Sauerstoffsalz in Quecksilberoxyd und Natriumcyanurat gespalten. Auch bei der *phosphorigen Säure* scheint die Tautomerie schon in den Salzen in Isomerie überzugehen. Das Barium- u. das Quecksilberphosphit sind, in der Kälte bereitet, „aktiv“, indem sie z. B. mit Silbernitrat die Aldehydrk. geben, während die bei 100° gefällten Salze inaktiv sind. Die verschiedene Reaktionsfähigkeit bleibt auch in der Lsg. vorhanden. Die „aktive“ Modifikation der Säure hat vielleicht die Formel I., die inaktive die Formel II.:

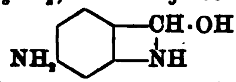
I. $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O}{>}P{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}Ba$ II. $HO{-}P{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}Ba$

(IX. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg. [9/5.*]; Z. f. Elektrochemie 8. 484—85. 24/7.) BODLÄNDER.

Paul Sabatier u. J. B. Senderens, *Reduktion verschiedener Nitroverbindungen durch die Kontaktmethode.* (Fortsetzung von C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 321; C. **1901**. II. 681.) *α-Nitronaphtalin* verhält sich reduziertem Cu und Ni gegenüber wie das Nitrobenzol. In Ggw. von überschüssigem H erfolgt durch fein verteiltes Cu zwischen 330 und 350° glatte Reduktion zu *α-Naphtylamin.* Der H kann durch Wassergas ersetzt werden. In Ggw. von fein verteiltem Ni bildet sich bei der gleichen Temperatur neben α-Naphtylamin NH_3 und Tetrahydronaphtalin, bezw. aus letzterem wieder Naphtalin. — *Nitromethan* liefert in Ggw. von überschüssigem H und fein verteiltem Ni zwischen 150 und 180° ausschlieſslich *Methylamin.* Oberhalb 200° beginnt eine Nebenrk., B. von Methan und NH_3, einzusetzen, die bis 320° sehr zunimmt. Reduziertes Cu wirkt bis 300° überhaupt nicht ein; zwischen 300 u. 400° entsteht eine bräunliche, nach Pyridin und Blausäure riechende Fl., eine Auflösung von Nitromethan in einer wss. Methylaminlsg., aus der sich farblose, wenig beständige Krystalle einer Additionsverb. von Nitromethan und Methylamin, l. in W., wl. in Ä., F. unterhalb 60° unter Methylaminentw., abscheiden. Fl. u. Krystalle schwärzen sich bald unter Abscheidung einer in W. unl., in konz. SS. mit brauner Farbe l. M. — Die Reduktion von *Nitroäthan* zu *Äthylamin* erfolgt glatt bei 200° in Ggw. von Ni und überschüssigem H. Bei 340° tritt in weniger bedeutendem Maſse wie beim Nitromethan neben dieser Reduktion die B. von NH_3 und Äthan, bezw. Methan ein. In Ggw. von Cu destilliert zwischen 300 und 400° eine wss. Lsg. von Äthylamin über, die eine gewisse Menge Nitroäthan gel. enthält, sich aber kaum färbt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 225—27. [28/7.*].) DÜSTERBEHN.

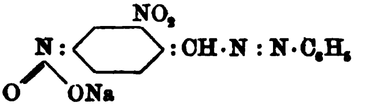
Franz Sachs und **R. Kempf**, *Über den 2,4-Dinitrobenzaldehyd* (II. Mitteilung). Der von den Vff. vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1224; C. **1902**. I. 999) beschriebene *2,4-Dinitrobenzaldehyd*, $(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHO$, konnte durch direkte Oxydation von 2,4-Dinitrotoluol nicht erhalten werden, da die Oxydation sogleich zur *2,4-Dinitrobenzoësäure* führt. Zur Darst. letzterer Säure scheint die elektrolytische Oxydation des Dinitrotoluols vorteilhaft zu sein. Auch *2,4,6-Trinitrotoluol* kann elektrolytisch zu *Trinitrobenzoësäure* oxydiert werden. Das in der früheren Mitteilung beschriebene, durch partielle Reduktion von 2,4-Dinitrobenzaldoxim ent-

stehende Nitroaminobenzaldoxim erwies sich als *4-Amino-2-nitrobenzaldoxim*; durch weitere Reduktion läfst sich 2,4-Diaminobenzaldoxim gewinnen. Die Reduktion des 2,4-Dinitrobenzaldehyds führte zu keiner Nitroaminoverb., sondern zu einem Körper von der prozentischen Zus. des Diaminobenzaldehyds, $C_7H_8ON_2$, welcher jedoch keinen Aldehydcharakter besitzt und daher nach der Formel



konstituiert anzunehmen ist. Beim Übergießen mit Mineralsäuren färbt sich die Verb. dunkelrotbraun, beim Anwärmen geht sie mit gelber Farbe in Lsg., und nun erfolgt mit Phenylhydrazin Hydrazonbildung. Auch das aus der Verb. $C_7H_8ON_2$ darstellbare Diacetylprodukt bildet ein Phenylhydrazon, ist aber ohne reduzierende Wirkung auf ammoniakal. Ag-Lsg. Um über die Wirkung des Lichtes auf das *Dinitrobenzylidenanilin* Aufschlufs zu erhalten, haben die Vff. vorerst den einfacheren Fall des *o-Nitrobenzylidenanilins*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, untersucht. Bei der Belichtung der Benzollsg. dieses Körpers bildet sich in Analogie mit Beobachtungen von CIAMICIAN und SILBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2040) *o-Nitrosobenzanilid*, $NO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Die Hydrazone des 2,4-Dinitrobenzaldehyds zeigen mit alkoh. Natriumäthylatlsg. intensive Farbreaktionen; das Phenylbenzylhydrazon macht jedoch hierin eine Ausnahme; es scheint also zu der Rk. die Anwesenheit eines Imidwasserstoffs nötig zu sein. Auch die paraständige Nitrogruppe ist bei der Farbenrk. mitwirkend; denn das Phenylhydrazon des p-Nitrobenzaldehyds zeigt eine ähnliche Rk., nicht aber dasjenige des o-Nitrobenzaldehyds oder des 4-Amino-2-nitrobenzaldehyds. Die gefärbten Verbb. betrachten die Vff. als nitronsaure Salze von Azokörpern (siehe nebenstehende Formel).



2,4-Dinitrobenzyliden-o-toluidin, $(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln aus Amylalkohol. F. 153,5° (korr.); ll. in Amylalkohol, Bzl.; zl. in Aceton; wl. in A. Wird durch sd. 25%ig. Essigsäure gespalten. — *2,4-Dinitrobenzylidenbenzidin*, $(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Rötlichbraune Tafeln aus Xylol. F. 186° (unkorr.); ll. in Aceton; wl. in Bzl., Lg., A. — *2,4,2',4'-Tetranitrodibenzylidenbenzidin*, $(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH : N \cdot C_{12}H_8 \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Hellgelbe Nadeln aus Benzol. F. 246° (korr.). Aus Nitrobenzol krystallisiert die Verb. in rötlichgelben Nadeln, welche ein Mol. Nitrobenzol enthalten. — *2,4-Dinitrobenzaldehydsemicarbazon*, $(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Gelbliche Nadeln aus 30%iger Essigsäure. F. 265° (korr.); in verd. NaOH mit dunkelroter Farbe lösl. — *2,4-Dinitrobenzaldehydphenylhydrazon-p-sulfonsäure* (früher beschrieben) hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_7N_4S$, ist also ein normales Hydrazon, kein Hydrazonhydrat. — *2,4-Dinitrobenzoësäure*, $(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO_2H$. Die Darst. durch elektrolytische Oxydation des Dinitrotoluols wurde unter Verwendung von Bleielektroden in schwefelsaurer Lsg. bei 90—95° ausgeführt; die Kathode befand sich in einem porösen Thoncylinder; der Anodenraum enthielt 160 ccm 30%ige Schwefelsäure und 5 g geschmolzenes Dinitrotoluol; nach $3^1/_4$-stünd. Elektrolyse bei 4—5 Amp. und ca. 5 Volt wurde die Anodenflüssigkeit auf Dinitrobenzoësäure verarbeitet und 1,5 g der letzteren in reinem Zustande gewonnen. — *2,4,6-Trinitrobenzoësäure*, $(NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO_2H$. B. Aus 7 g Trinitrotoluol wurden auf elektrolytischem Wege 1 g Trinitrobenzoësäure erhalten und 3,5 g Trinitrotoluol unverändert wiedererhalten. — *Verbindung* $C_7H_8ON_2$. B. 4 g 2,4-Dinitrobenzaldehyd, gelöst in 100 ccm A., werden mit 120 ccm 10%ig. wss. Schwefelammoniumlsg. versetzt, im Wasserbade erhitzt, nach 20 Min. mit noch 60 ccm Schwefelammoniumlsg. u. 50 ccm A. vermischt und $1^3/_4$ Stdn. weiter erhitzt; darauf wird mit 100 ccm W. versetzt u.

ca. $^1/_2$ Stde. über freier Flamme erhitzt; nachdem vom Schwefel abfiltriert ist, krystallisiert 1,21 g hellgelbe Substanz, die durch Krystallisation aus W. rein erhalten wird. Gelbliche Krystalle. F. 152,5° (korr.); ll. in Ä., A., Chlf., h. Benzol. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Verb. in das *Diacetylderivat*, $C_{11}H_{12}O_5N_2$ (F. 235,5°, korr.), übergeführt. — *2-Nitro-4-aminobenzaldehydsemicarbazon*, $(NO_2)(NH_2)C_6H_3 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. beim Kochen von Nitroaminobenzaldoxim in essigsaurer Lsg. mit Semicarbazid. Rote Krystalle aus W.; wird gegen 220° gelb, über 330° schwarz; beim Übergießen mit konz. Salzsäure wird die Verb. sofort weiß. — *O-N-Diacetyl-2-nitro-4-aminobenzaldoxim*, $(CH_3 \cdot CO \cdot NH)(NO_2)C_6H_3 \cdot CH : NO \cdot CO \cdot CH_3$. Schwachgelbe Krystalle aus A. F. 174° (korr.); sll. in A., Aceton, Holzgeist. — *o-Nitrosobenzanilid*, $NO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. 2,5 g o-Nitrobenzylidenanilin, gel. in 50 ccm Bzl., wurden im geschlossenen Rohr acht Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt; es hatten sich alsdann 1,1 g o-Nitrosobenzanilid ausgeschieden. — Bei der Belichtung von *2,4-Dinitrobenzylidenanilin*, $(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, wurde neben einem gegen 289° schm. gelben Körper eine *Verbindung* $C_{14}H_{17}O_4N_3$ (orangerote Krystalle, F. 180,5°) erhalten, dessen Konstitution noch aufzuklären ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2704—17. 28/6. [13/6.*] Berlin. I. Univ.-Lab.) PRAGER.

A. **Coppadoro**, *Über die Affinitätsgröfse von halogenierten Oxybenzoësäuren im Verhältnis zu ihrer Konstitution.* Nach einem kurzen Hinweis auf die bisher beobachteten Regelmäfsigkeiten beim Eintritt von Halogen, bezw. Hydroxyl in SS. auf ihre Affinitätsgröfsen berichtet Vf. über Bestimmungen, die an SS. ausgeführt wurden, welche gleichzeitig Halogen und Hydroxyl enthielten. Die Messungen selbst geschahen in der von OSTWALD („Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen" **1893**. 265) angegebenen Weise bei 25°. Untersucht wurden — bezüglich der erhaltenen Zahlen mufs auf das Original verwiesen werden — folgende SS., die dem Vf. von ihrem Darsteller MAZZARA übergeben waren: a. Derivate der Salicylsäure: *5-Chlorsalicylsäure*, F. 172°, *5-Chloräthylsalicylsäure*, F. 118°, *3,5-Dichlorsalicylsäure*, F. 219,5°, u. *3,5-Dichlormethylsalicylsäure*, F. 166,5 bis 167°. Die 5-Chlorsalicylsäure erwies sich dabei 1,9-mal stärker als Salicylsäure, die 3,5-Dichlorsalicylsäure 2,4-mal stärker als die 5-Chlorsalicylsäure, die 5-Chloräthylsalicylsäure 1,6-mal stärker, als die Methylsalicylsäure, u. die 3,5-Dichlormethylsalicylsäure 10-mal stärker als die 5-Chloräthylsalicylsäure. — b. Derivate der m-Oxybenzoësäure: *α. 2-Chlor-3-oxybenzoësäure*, F. 156—157°, und *6-Chlor-3-oxybenzoësäure*, F. 178°. Die Affinitätsgröfsen dieser beiden isomeren SS. war trotz der verschiedenen Stellung des Cl zum OH gleich. Eine fast gleiche Affinitätsgröfse zeigt auch die *6-Chlormethyl-3-oxybenzoësäure*, F. 168—169°, da ihre Phenolgruppe esterifiziert ist, während die aus den beiden isomeren SS. erhältliche *2,6-Chlor-3-oxybenzoësäure*, F. 122—124°, eine 16-mal stärkere Affinität besitzt. — *β.* Die für die *6-Brom-2-chlor-3-oxybenzoësäure*, F. 116—118°, gefundene Konstante, fast gleich der von 2,6-Chlor-3-oxybenzoësäure, steht im Einklang mit der von MARTINI (Gaz. chim. ital. **31**. II. 363; C. **1902**. I. 38) für dieselbe angenommene Konstitution; auch liefsen sich nach Verss. des Vf.'s diese beiden SS., die das Carboxyl zwischen 2 Cl, bezw. zwischen Cl und Br in 2- und 6-Stellung enthielten, nach dem Verf. von E. FISCHER und A. SPEIER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3252; C. **96**. I. 429) kaum — zu höchstens 1—1,5 % — esterifizieren. Dagegen gab die von MARTINI als *6-Chlor-2-brom-3-oxybenzoësäure*, F. 194—195°, bezeichnete S. eine etwa 12-mal geringere Affinitätskonstante als ihr Isomeres, und liefs sich nach dem Verf. von V. MEYER, bezw. dem von E. FISCHER u. SPEIER bis zu 72,6 % der Theorie esterifizieren, so dafs sie das Br-Atom nicht in 2-, sondern nur in 4- oder in 5-Stellung (was sich bisher nicht entscheiden liefs) enthalten kann. — c. Derivate der p-Oxy-

benzoësäure: Von den zur Verfügung stehenden Derivaten wurde wegen ihrer Unlöslichkeit in W. bisher nur die *3-Chlor-4-oxybenzoësäure*, F. 169—170°, untersucht, deren Affinitätskonstante auch, wie bei dem Eintritt von Cl in m-Stellung zur Benzoësäure, gegenüber der von p-Oxybenzoësäure um das Doppelte gestiegen war. — d. Derivate der Protokatechusäure: Die *Dichlorprotokatechusäure*, $C_6HCl_2(OH)_2COOH + 3H_2O$, F. 220°, u. die *Dichlorprotokatechusäure*, $C_6HCl_2(OH)_2 \cdot COOH$, F. 239°, ergaben in gleicher äufserster Verdünnung [vergl. analoge Beobachtungen von Ostwald (Z. physik. Ch. 3. 250) bei der *Protokatechusäure*] fast gleiche Werte; damit identische Zahlen liefert anscheinend auch die *Dichlorveratrumsäure*, F. 182—183°, so dafs hier analoge Verhältnisse wie bei den o-Chlor-m-oxybenzoësäuren vorliegen. Eine Entscheidung zwischen den beiden, von Mazzara (Gaz. chim. ital. 31. II. 94; C. 1901. II. 772) angenommenen, durch diese Unterss. bestätigten Formeln für die obigen Dichlorprotokatechusäuren liefs sich auch durch die Unters. des *Dichlorprotokatechusäuremethylesters*, $C_6HCl_2(OH)_2COOCH_3 + H_2O$, F. 105° (Gaz. chim. ital. 31. I. 554; C. 1901. II. 585) nicht treffen. — e. Derivate der Gallussäure. *Gallussäuremethylester*, $C_6H_2(OH)_3COOCH_3 + 1^1/_4 H_2O$, F. 193°, und *-äthylester*, $C_6H_2(OH)_3COOC_2H_5 + 2^1/_2 H_2O$, F. 155°, zeigten eine fast gleiche Dissociationskonstante, gröfser als die von Pyrogallol. *Monochlorgallussäuremethylester*, $C_6HCl(OH)_3COOCH_3 + H_2O$, F. 159—160°, zeigt eine etwa 2,6-mal, *Monochlorgallussäureäthylester*, $C_6HCl(OH)_3COOC_2H_5 + H_2O$, F. 106—107°, eine etwa 2-mal gröfsere Affinitätsgröfse als die entsprechenden chlorfreien Ester. Die *Dichlorgallussäuremethyl-* und *-äthylester* mit je $1^1/_2 H_2O$, F. 160—170°, bezw. 151—153°, zeigten gegenüber den Konstanten der entsprechenden Monochlorderivate um 2,4, bezw. 2,33 erhöhte Werte. Bei Ersatz des Chlors durch Brom erhielt Vf., wie z. B. bei dem *Dibromgallussäuremethylester*, $C_6Br_2(OH)_3COOCH_3 + 1^1/_2 H_2O$, F. 169°, im Gegensatz zu früheren Beobachtungen, weit höhere Konstanten. *Dibromgallussäureäthylester*, $C_6Br_2(OH)_3COOC_2H_5 + 1^1/_2 H_2O$, F. 137°, *Chlorbromgallussäuremethylester*, $C_6ClBr(OH)_3COOCH_3 + 1^1/_2 H_2O$, F. 162—163°, und *-äthylester*, $C_6ClBr(OH)_3COO \cdot C_2H_5 + 1^1/_2 H_2O$, F. 134—135°, lieferten keine eindeutigen Resultate. All' die untersuchten Gallussäureester zeigten unter der Einw. der Elektroden, bezw. durch Einw. des auf dem Platinschwarz ihrer Oberfläche kondensierten Sauerstoffs eine gelbbraune bis rötliche Färbung, die auf Zers. der betreffenden Körper zurückzuführen ist. Denn z. B. Gallussäureäthylester spaltet sich, wie Methylacetat, in Lsg. gemäfs dem Schema:

$$C_6H_2(OH)_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftarrows C_6H_2(OH)_3COOH + C_2H_5OH.$$

Die anderen halogenierten Ester erleiden analoge Zers., oder aber — ihre wss. Lsgg. färben sich bereits beim Stehen — die Hydrolyse verläuft nach dem Schema:

$$nC_6HCl(OH)_3COOCH_3 + nH_2O = (C_6H_3O_4)_n + n\overset{+}{H} + n\overset{-}{Cl}$$

unter B. gefärbter Verbb. unbekannter Konstitution, und dem Platinschwarz kommt nur eine beschleunigende Wirkung auf die hydrolytische Spaltung zu. (Gaz. chim. ital. 32. I. 537—72. 18/7. [März.] Parma. Allgem. chem. Univ.-Inst.) Roth.

C. Graebe und S. Rostovzeff, *Über die Hofmann'sche Reaktion (Überführung der Amide in Amine).* Gelegentlich einer Unters. über Trichlorphtalsäure haben die Vff. die Beobachtung gemacht, dafs zur Umwandlung der Säureamide in Amine in vielen Fällen das unterchlorigsaure Na dem unterbromigsauren Na vorzuziehen ist. Sie haben diese Beobachtung experimentell genauer verfolgt und zu diesem Zwecke aus 10%igem NaOH Lsgg. bereitet, welche auf 3 Mol. NaOH 2 Atome Halogen enthielten. Das Br wurde zufliefsen gelassen, das Chlor mittels Natriumchlorat entwickelt; der Gehalt an Hypochlorit und Hypobromit wurde mit arsenigsaurem Na

ermittelt. Eine Lsg. von 4,7% aktivem Cl hat während 2 Wochen nichts an ihrem Gehalt verloren; in derselben Zeit war eine Hypobromitlsg. von 9,6% auf 5,2% aktives Br zurückgegangen. Bei Anwendung der HOFMANN'schen Rk. empfiehlt es sich, auch im Kleinen Hypochlorit zu benutzen; mit einer Na-Chloratlsg. von bestimmtem Gehalt oder noch besser mit Permanganat (vgl. S. 628) kann man eine Hypochloritlsg. von bestimmter Konzentration ebenso bequem, wie eine Hypobromitlsg., darstellen.

In vielen Fällen, in denen die HOFMANN'sche Rk. bei Anwendung von Hypobromit versagte oder schlechte Ausbeuten lieferte, erhält man nach den Verss. der Vff. mit Hypochlorit gute Resultate. So lieferte Phtalimid mit Hypobromit 75% Anthranilsäure, mit Hypochlorit dagegen 95%; Dichlorphtalimid 73%, bezw. 90% Dichloranthranilsäure; das Amid der o-Benzoylbenzoësäure mit Hypochlorit 45% Aminodiphenylmethan; mit Hypobromit versagt hier bekanntlich die Rk. vollkommen. Die Theorie des Verlaufs der HOFMANN'schen Rk. ist bereits durch Arbeiten von HOOGEWERFF und VAN DORP aufgeklärt; er spielt sich in 3 Phasen ab:

$$\text{I.}\quad C_6H_5\cdot CO_2NH_2 + ClONa = C_6H_5\cdot CO\cdot N\langle{}^{Cl}_{Na} + H_2O;$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5CO\cdot N\langle{}^{Cl}_{Na} \longrightarrow C_6H_5\cdot N\langle{}^{CO\cdot Cl}_{Na}.$$

Weniger klar war bisher die dritte Phase der Rk. Nach Beobachtungen der Vff. hängt die weitere Umwandlung des nach II. gebildeten Prod. davon ab: 1. ob Alkali im Überschuſs vorhanden ist, in welchem Falle die Rk. normal verläuft (IIIa.), oder nicht, in welchem Falle unter teilweiser Abspaltung von CO_2 ein Harnstoff entsteht (IIIb.); oder 2. ob eine Ringbildung möglich ist, wie z. B. beim Salicylamid, welches als Hauptprod. Oxycarbanil liefert (IIIc.). Die 3 Gleichungen (IIIa, b u. c) können als typisch für die dritte Phase der HOFMANN'schen Rk. gelten:

$$\text{IIIa.}\quad C_6H_5\cdot NNa\cdot CO\cdot Cl + 2NaOH = C_6H_5NH_2 + NaCl + Na_2CO_3;$$

$$\text{IIIb.}\quad 2C_6H_5NNa\cdot CO\cdot Cl + H_2O = (C_6H_5NH)_2CO + 2NaCl + CO_2;$$

$$\text{IIIc.}\quad C_6H_4\langle{}^{NNa\cdot COCl}_{ONa} = C_6H_4\langle{}^{NNa}_{N}\rangle CO + NaCl.$$

Nach Ansicht der Vff. entspricht auch die B. von Benzoylenharnstoff aus Phtalamid dem Verhalten des Salicylamids; ebenso die B. des nach einem Patent der Höchster Farbwerke aus Phtalimid entstehenden Na-Salzes der Isatosäure.

Bildung von Diphenylharnstoff aus Benzamid. Zur Darst. des für diesen Zweck nötigen *Benzoylchloramids*, C_7H_6ONCl, giebt man zu einer mit Eis gekühlten Hypochloritlsg. Benzamid und schüttelt bei 6—8° kräftig durch, bis das Benzamid in Lsg. gegangen ist. Durch Zugabe von Eis und Essigsäure zur Lsg. erhält man das gewünschte Prod. in einer Ausbeute von 95% der Theorie. Nadeln aus W. vom F. 117°. Behandelt man das Benzoylchloramid mit 10%iger NaOH (1 Mol. NaOH auf 1 Mol. Amid), so erhält man nach kurzer Zeit fast quantitativ *Diphenylharnstoff*, $C_{13}H_{12}ON_2$, in vollkommen reinem Zustand (F. 235—236°). — Beim Erwärmen des Benzoylchloramids mit einem Überschuſs von NaOH entsteht glatt Anilin.

Überführung von Salicylamid in Oxycarbanil. Man versetzt eine Lsg. von Salicylsäureamid in NaOH mit Hypochlorit (25 g aktives Cl auf 5 g Amid) erwärmt auf dem Wasserbade und leitet CO_2 in die Fl. ein. Man erhält *Oxycarbanil*, $C_7H_5O_2N$, vom F. 134°; nach dem Umkrystallisieren aus W. schm. es bei 137—138°. Im feuchten Zustande schm. es unter 100°. Aus der Na_2CO_3-haltigen Mutterlauge fallen mit HCl chlorhaltige Körper aus. Das Oxycarbanil wurde durch Überführung in seine Acetylverb. (F. 95°) charakterisiert. Durch Erhitzen mit verd. HCl auf 160—170° entsteht *o-Aminophenol*. Es ist beständig gegen k. Alkalien; erst beim längeren Kochen mit denselben wird es zers. — Das Amid der Methylsalicyl-

säure liefert mit Natriumhypochlorit und überschüssigem Alkali glatt o-Anisidin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2747—52. 26/8. [14/8.] Genf. Univ.-Lab.) Hönigsberger.

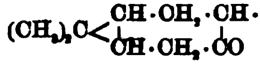
J. Kondakow, *Zur Frage über die isomeren Umwandlungen in der Thujylreihe und zur Konstitution des Thujons.* Beim Studium der Isomerisation sekundärer hydroaromatischer AA. zu tertiären machte Vf. einige interessante Beobachtungen über Abkömmlinge des Thujons.

Wandelt man *Thujylalkohol*, der wahrscheinlich noch die gleiche Diagonalbindung enthält, wie nach Semmler das Thujon, mittels PCl_5 in *Thujylchlorid* um, so zeigt dieses weder einen beständigen Kp., noch eine konstante Zus., überhaupt nicht die Beständigkeit, die Semmler ihm zuschreibt. Wie Verss. zeigten, besteht das Rohchlorid, wenn nicht ausschliefslich, so doch wahrscheinlich zum gröfsten Teile, aus einer tertiären Verb.; es liefert bei Einw. feuchten Silberoxyds einen (tertiären?) A. mit Schimmelgeruch, mit Brom in PAe.-Lsg. reagiert es unter Abgabe von Halogenwasserstoff, beim Behandeln mit alkoh. KOH giebt es, wenn auch schwierig, ein Gemenge mindestens zweier KW-stoffe, die in ihren Eigenschaften einerseits dem bicyklischen Thujen Tschugaeff's u. dem Sabinen, andererseits dem monocyklischen Tanaceten Semmler's und dem Thujen Wallach's nahe stehen. Behandelt man die bei 160—175° sd. Fraktion der KW-stoffe mit (bei —20° gesättigter) HCl, so erhält man Dipentendichlorhydrat; jedoch läfst dieses Ergebnis einen bestimmten Schlufs auf die Natur der KW-stoffe nicht zu, da sowohl das bicyklische Thujen als auch Sabinen HCl unter B. von Dipentendichlorhydrat addieren.

Läfst man HCl auf Thujylchlorid einwirken, so entstehen, wahrscheinlich durch Lösung der Diagonalbindung, zwei Dichloride, von denen eines Dipentendichlorhydrat ist; ihre B. erklärt sich entweder daraus, dafs das Ausgangsmaterial bereits ein Gemisch zweier Chloride oder aber eines Chlorids und eines KW-stoffs ist, von denen letzterer gleichfalls ein flüssiges und ein festes Dichlorid giebt. Wenn nun Thujylchlorid unter Lösung der Doppelbindung HCl addiert, so sollte *Thujon* ein gleiches Verhalten zeigen. Wider Erwarten liefs sich indessen mit HCl in Eisessiglsg. kein Additionsprod. darstellen, wohl aber mit HBr; durch Einw. von feuchtem Ag_2O auf das *bromierte Produkt* (Kp_{11}. 105—117°) entsteht ein optisch inaktiver *Ketonalkohol*, Kp. 229—231°, Kp_{11}. 105—106°; D^{20}. 0,9314; n_D = 1,48410; *Oxim*, F. 114,5—115°, dessen Unters. noch nicht beendet ist.

Erwärmt man Thujylchlorid, das durch Einw. von HCl in konz. wss. Lsg. oder in Eg. auf Thujylalkohol bereitet wurde, und das daher wahrscheinlich hauptsächlich eine sekundäre Verb. ist, mit HCl, oder läfst es längere Zeit damit stehen, so resultiert ein *Dichlorid* (Kp_{12}. 116—130°), das schwerer als W. ist und beim Abkühlen nicht erstarrt; dieses Dichlorid ist vielleicht identisch mit dem Dichlorid des Dihydrocarveols (aus diesem A. entsteht indessen bei Einw. von HCl durch Isomerisation Dipentendichlorhydrat). Auch das durch Einw. von HBr auf Thujylalkohol entstehende *Thujylbromid* (Hauptfraktion Kp_{11}. 110—117°; D^{20}. 1,007; $[\alpha]_D$ = +23° 5′) scheint im wesentlichen aus einer sekundären Verb. zu bestehen.

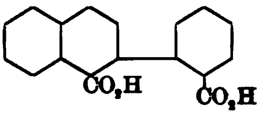
Nach Ansicht des Vf.'s lassen sich die mitgeteilten Thatsachen nicht mit den bisher dem Thujon zugeschriebenen Formeln vereinigen; bei ihrer Annahme mufs man Umlagerungen voraussetzen, um die B. des Dipentendichlorhydrats zu erklären, was man bei der vom Vf. in Betracht gezogenen Formel (siehe nebenstehend) nicht nötig hat. (Chem.-Ztg. 26. 720—24. 2/8. Dorpat. Lab. des pharm. Inst.) Helle.



Emerson R. Miller, *Über das ätherische Öl von Asarum arifolium.* Das in einer Ausbeute von 7—7,5 % aus der getrockneten Wurzel von Asarum arifolium

Michx. [Hexastylis arifolia (Michx.) Small] durch Wasserdampfdest. gewonnene Öl ist frisch eine farblose, schwach linksdrehende Fl., die sich durch Einw. von Luft und Licht allmählich gelb bis rötlichgelb färbt. Es besitzt einen eigentümlichen, dem Sassafrasöl sehr ähnlichen Geruch und einen scharfen Geschmack; D^{15}. 1,0585, 1,0609, 1,0613; $\alpha[_D]$ bei 17° = −3°, −2,55°, −3,7°; n_D^{20}. = 1,531875, 1,531460, 1,531065, mischbar mit A., Ä., Chlf., Bzl., Eg., Methyl- und Amylalkohol, nur trübe l. in Essigäther, PAe. und Terpentinöl. Gegen Lackmuspapier ist das Öl völlig indifferent. Konz. H_2SO_4 löst das Öl, ebenso wie das Sassafrasöl, mit intensiv roter Farbe, konz. HNO_3 greift es unter B. einer roten Fl. und eines rotbraunen Harzes heftig an. Der Hauptbestandteil des Öles ist *Safrol;* weiter wurden nachgewiesen: *l-Pinen*, *Eugenol*, ein Phenol von unbekannter Zus. (die beiden letzteren zusammen zu 0,5 %), *Methyleugenol*, *Methylisoeugenol*, *Asaron* und eine optisch aktive Substanz von hohem Kohlenstoffgehalt (Sesquiterpen ?). (Arch. der Pharm. **240**. 371–85. 25/7. Marburg. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) Düsterbehn.

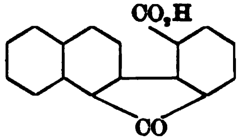
C. Graebe und **R. Gnehm jr.**, *Über Chrysodiphensäure (2-Phenylnaphtalin-1,2¹-dicarbonsäure).* Die unter den Oxydationsprodd. des Chrysens bisher noch unbekannte Säure (I.), welche zu dem KW-stoff in derselben Beziehung steht, wie Diphensäure zum Phenanthren, wurde von den Vff. jetzt durch Schm. der beiden von Graebe und Hönigsberger (Liebig's Ann. **312**. 257; C. **1900**. II. 378) aus dem Chrysochinonmonoxim erhaltenen Amidosäuren (II. und III.) mit Natronhydrat dar-

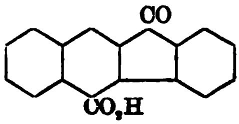
I. 

II. $C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ | $C_{10}H_6 \cdot CO_2H$

III. $C_6H_4 \cdot CO_2H$ | $C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH_2$

gestellt. Sie wird von den Vff. als *Chrysodiphensäure* bezeichnet. Bei dieser Gelegenheit haben die Vff. auch gefunden, daſs die Umlagerung des Oxims auch in offenen Gefäſsen vor sich geht. Man erhitzt Chrysochinonmonoxim mit 8 Tln. Eg. und 1 Tl. Essigsäureanhydrid 8—9 Stdn. im Wasserbade unter Durchleiten eines langsamen HCl-Stromes, vermischt mit W., macht alkalisch und fällt nach dem Abfiltrieren die Amidosäuren mit HCl aus. Dieselben werden dann mit 2 Tln. NaOH auf 210—220° erhitzt. — *Chrysodiphensäure* (2-Phenylnaphtalin-1,2¹-dicarbonsäure), $C_{18}H_{12}O_4$, F. 199° (korr.). Ll. in A., Ä. und Chlf.; wl. in k. W.; krystallisiert aus verd. A. Ag-Salz, $C_{18}H_{10}O_4Ag_2$. — Durch Esterifikation entsteht nach der Victor Meyer'schen Regel nur ein saurer Ester. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, liefert sie ein Anhydrid; durch konz. H_2SO_4 entstehen zwei Monocarbonsäuren, die sich vom Chrysoketon (IV.), bezw. einem Isochrysoketon (V.) ableiten. Letztere, welche schwer

IV. 

V. 

esterifizierbar ist, entsteht in überwiegender Menge, erstere entsteht auch durch Erhitzen der Amidosäuren mit HCl auf 140—150°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2744 bis 2746. 26/7. [14/7.] Genf. Univ.-Lab.) Hönigsberger.

R. Pschorr und **J. Schröter**, *Über 9-Aminophenanthren.* Die Vff. berichten in der vorliegenden Abhandlung ausführlicher über die Überführung von Phenanthren-9-carbonsäure in Aminophenanthren nach der Methode von Curtius über das Hydrazid, Azid und Urethan. Die meisten dieser Umsetzungen verlaufen quantitativ; das er-

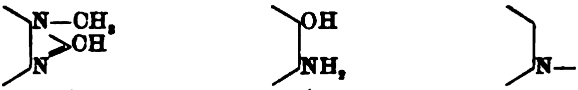
haltene Aminophenanthren ist identisch mit dem von J. SCHMIDT u. STROBEL dargestellten Prod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1461; C. **1901**. II. 119). Die Vorschrift zur Darst. der Phenanthren-9-carbonsäure wurde dahin abgeändert, daſs die Diazotierung gröſserer Mengen von α-Phenyl-o-aminozimmtsäure unter längerem (4 Stdn.) Schütteln erfolgte und die Diazoverb. auf 75° erwärmt wurde, während früher die Zers. mit Kupferpulver bewirkt wurde.

Phenanthren-9-carbonsäureäthylester, $C_{17}H_{14}O_2$, wird erhalten durch Kochen von Phenanthrencarbonsäure mit A. und Schwefelsäure am Rückfluſskühler. Hellbraune Nadeln oder Prismen aus verd. A. vom F. 61°. Sll. in Ä., Aceton, Bzl. und Eg. — *9-Phenanthrencarbonsäurehydrazid*, $C_{14}H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Man erhitzt Phenanthrencarbonsäureester mit A. und Hydrazinhydrat 6 Stunden auf 100° unter Schütteln, filtriert von den ausgeschiedenen Krystallen ab u. behandelt das Filtrat in gleicher Weise nochmals mit Hydrazinhydrat. Farblose Nadeln aus h. W. oder Bzl. vom F. 228°. Ll. in Eg., wl. in k. A. und Aceton, unl. in Ä.

9-Phenanthrencarbonsäureazid, $C_{14}H_9 \cdot CO \cdot N_3$, wird erhalten durch Zusatz von fünffach normaler Nitritlsg. zur eisessigsauren Lsg. des Hydrazids u. Ausfällen des gebundenen Prod. mit W. Hellbraune Prismen vom F. 94°. Beim Umkrystallisieren erfolgt Zers. Durch Erwärmen mit A. bildet es *9-Phenanthrylurethan*, $C_{14}H_9NH \cdot CO_2C_2H_5$; farblose Nadeln aus verd. A. vom F. 156—158°. Ll. in Eg., Bzl. u. Chlf. Identisch mit dem gleichnamigen Prod. von J. SCHMIDT und STROBEL. Durch Erhitzen der essigsauren Lsg. mit konz. HCl auf 130—140° entsteht *9-Oxyphenanthren*, $C_{14}H_9OH$; Nadeln aus h. W. vom F. 149°. Erhitzt man das Phenanthrylurethan mit 20 Tln. konz. NH_3 auf 180°, so erhält man das *9-Aminophenanthren*, $C_{14}H_9 \cdot NH_2$, farblose, sich rasch rosa färbende Nadeln aus A. vom F. 135—136°. Auf Phenanthrencarbonsäure berechnet, beträgt die Ausbeute 50—55% der Theorie. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2726—29. 26/7. [16/7.] Berlin. I. Chemisches Univ.-Lab.)

HÖNIGSBERGER.

R. Pschorr, *Über das 9-Amino-10-oxyphenanthren (Vahlen's „Morphigenin") und 9,10-Diaminophenanthren.* Da die Gewinnung des 9-Aminophenanthrens sehr zeitraubend und umständlich ist (vgl. das vorst. Ref.), so suchte Vf. auf einfacherem Wege zu Derivaten desselben zu gelangen; er erhielt auch durch Einw. von $SnCl_2$ und HCl auf das Imid oder Monoxim des Phenanthrens in quantitativer Ausbeute 9-Amino-10-oxyphenanthren, aus dem Dioxim das entsprechende Diaminophenanthren. VAHLEN (C. **1902**. I. 1302) war vor kurzem durch Reduktion des Phenanthrenchinonphenylhydrazons ebenfalls zum salzsauren 9-Amino-10-oxyphenanthren gelangt, dem er infolge seiner vermeintlichen physiologischen Eigenschaften den Namen „Morphigeninchlorid" beilegte. Die Beobachtungen von VAHLEN über den Verlauf der Rk., sowie über die Beschaffenheit des Chlorhydrats kann Vf. bestätigen. Dagegen werden die übrigen Angaben erweitert, eventuell richtig gestellt. Vf. schreibt der Verb. auf Grund der Alkalilöslichkeit der Base die Enolformel zu. Die freie Base wird leicht oxydiert; während es daher VAHLEN nicht gelang, die Base zu gewinnen, konnte Vf. sie jetzt in reinem Zustande fassen. In alkal. Lsg. unter Luftabschluſs ist sie in der Kälte ziemlich beständig, beim Erwärmen wird unter NH_3-Entw. entweder (bei Luftabschluſs) Hydrophenanthrenchinon oder Phenanthrenchinon gewonnen. Auf einen ähnlichen Substitutionsvorgang muſs die von VAHLEN beschriebene B. des *Epiosins* (N-Methylimidazol) zurückgeführt werden. Vf. kommt ferner auf die Tierversuche zu sprechen, welche VAHLEN mit „Epiosinchlorhydrat" und einer nach VAHLEN's Ansicht morphigeninsulfosaures Natrium enthaltenden Lsg. angestellt hat. VAHLEN bezeichnete die Wirkung der beiden Präparate als morphinähnlich und zog daraus den Schluſs, daſs die Stellung des N in den 3 Prodd. eine gleiche sein müsse:



Epiosin. Morphigenin. Morphin.

Die Unrichtigkeit des Schlusses ergiebt sich aber zunächst daraus, dafs in der unreinen Paste, aus deren Verhalten VAHLEN die physiologischen Eigenschaften des Morphigenins folgerte, überhaupt kein Morphigenin, sondern ein stickstofffreies Umwandlungsprod. vorgelegen habe. Die beiden Präparate stellen ferner starke Blutgifte dar, während eine Nervenwirkung wie beim Morphin völlig ausgeschlossen ist. Vermutlich wurde die falsche Schlufsfolgerung VAHLEN's dadurch veranlafst, dafs das Morphigeninchlorid wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht direkt zu Tierverss. verwendet werden konnte und erst durch Behandlung mit konz. H_2SO_4 bei 140—150° in eine ll. Form gebracht werden mufste. Dafs dabei aber eine tiefergreifende Veränderung der Substanz (Umwandlung in Sulfosäuren des Phenanthrenchinons) vorgeht, wurde bereits erwähnt. Aus den Verss. des Vf.'s geht hervor, dafs das durch Sulfurierung gewonnene Prod., sowie dessen Ba-Salz keinen Stickstoff mehr enthalten. Die Analysen, welche VAHLEN für das Ba-Salz anführt, stimmen ebensogut auf phenanthrenchinonsulfosaures Ba, wie auf aminophenanthrolsulfosaures Ba. Da aber ferner Phenanthrenchinon nach dem Behandeln mit H_2SO_4 ein Präparat von ähnlicher physiologischer Wirkung ergab, so kann als bewiesen angenommen werden, dafs sich bei der Behandlung von Morphigeninchlorid mit H_2SO_4 unter N-Abspaltung intermediär Phenanthrenchinon bildet. Im Anschlusse an diese Verss. hat Vf. auch andere N-freie Derivate des Phenanthrens (Carbonsäuren und Phenanthrole) untersucht und bei denselben eine ebenso starke physiologische Wirksamkeit konstatieren können.

Experimentelles. (Nach Verss. von J. **Schröter.**) Zur Darst. des *9-Amino-10-oxyphenanthrens* kann man entweder vom Oxim, Imid oder Phenylhydrazon des Phenanthrenchinons ausgehen. I. Man suspendiert das Oxim in A. und versetzt allmählich mit einer salzsauren Zinnchlorürlsg. bei 35°. Man erhält das Aminophenanthrol in Form seines Chlorhydrats. II. Man löst das Phenanthrenchinonphenylhydrazon in Eg. und fügt salzsaure Zinnchlorürlsg. unter gelindem Erwärmen bis zur Entfärbung hinzu. III. Zur Darst. des Imids löst man Phenanthrenchinon in einem Gemisch von A. und Chlf. und leitet NH_3 in die heifse Lsg. ein. Das aus Chlf.-PAe. umkrystallisierte Imid versetzt man sodann unter Rühren allmählich mit einer salzsauren Zinnchlorürlsg.; die entstehende dunkelgrüne Lsg. sondert schliefslich das *salzsaure Aminophenanthrol*, $C_{14}H_{11}ON \cdot HCl$, in schwach rosa gefärbten Nadeln ab. Es kann durch Fällen seiner alkoh. Lsg. mit verd. HCl oder Ä. gereinigt werden. Färbt sich bei 120° rot und zers. sich bei hoher Temperatur. Beim Erhitzen mit W. oder verd. HCl entsteht Hydrophenanthrenchinon, mit verd. HNO_3 oder salpetriger S. leicht Phenanthrenchinon; mit konz. H_2SO_4 ein N-freies Prod. Zur Gewinnung der freien Base schüttelt man das mit W. verriebene Chlorhydrat in einer CO_2-Atmosphäre mit Ä. und Natriumsulfit, Na-Acetat oder Na-Carbonatlsg. Die äth. Lsg. wird im CO_2-Strom zur Trockne verdampft. *9-Amino-10-oxyphenanthren*, $C_{14}H_{11}ON$, bildet gelbbraun gefärbte Nadeln; färbt sich bei 100° rot, beginnt bei 150° zu sintern und schm. erst bei 417°. L. in k. NaOH ohne Zers. bei Luftabschlufs und wieder ausfällbar mit CO_2, Essigsäure oder schwefliger Säure. Krystallisiert aus Ä. Nach mehrtägigem Stehen zers. es sich unter teilweiser NH_3-Abspaltung, der F. sinkt auf 140—150°; durch Kochen der alkal. Lsg. in einer H-Atmosphäre wird 9,10-Dioxyphenanthren gebildet; dasselbe entsteht auch neben anderen Prodd. beim Erwärmen mit Essigsäure. Durch den Luftsauerstoff wird die alkal. Lsg. rasch zu Phenanthrenchinon oxydiert. Monoacetylverb., $C_{16}H_{13}NO_2$ *(9-Acet-*

amino-10-oxyphenanthren), entsteht durch kurzes Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid; farblose Nadeln aus Eg. vom F. 223—224°; in alkal. Lsg. erfolgt nach längerem Stehen die Abscheidung gelber Flocken. *9-Acetamino-10-acetoxyphenanthren*, $C_{18}H_{15}O_3N$, entsteht durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid. Sechsseitige Prismen aus Essigsäure vom F. 242° (korr.); ll. in Chlf. und Aceton, wl. in Bzl., unl. in Ä. — *Anhydrobenzoyl-10-oxy-9-aminophenanthren*, $C_{21}H_{13}ON$, durch Erwärmen des salzsauren Aminophenanthrols mit Benzoylchlorid. Farblose Nadeln aus A. vom F. 205°; ll. *10-Oxy-9-phenanthrylphenylharnstoff*, $C_{21}H_{16}O_2N_2$, durch Zusatz von Phenylcyanat zur äth. Lsg. des Aminophenanthrols. Farblose Nadeln aus Amylalkohol vom F. 241° (korr.); wl. in organischen Mitteln. *9,10-Diaminophenanthren*, $C_{14}H_8(NH_2)_2$. Man versetzt eine alkoh. Lsg. von Phenanthrenchinondioxim allmählich mit salzsaurer Zinnchlorürlsg.; beim Abkühlen erhält man farblose Nadeln des Chlorhydrats $C_{14}H_8(NH_2 \cdot HCl)_2$, das mit Na-Carbonat zerlegt wird. Schwachgelbe Blättchen aus Ä. vom F. 160—166°. Diacetylverb., $C_{18}H_{16}O_2N_2$. Sechsseitige Tafeln aus Eg. und W. vom F. 330° (korr.). Das Diaminophenanthren zers. sich leicht beim Stehen an der Luft unter Bildung von *Diphenanthrylenazotid*, $C_{14}H_8<{N \atop N}>C_{14}H_8$; F. 487°; wl. in organischen Mitteln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2729—40. 26/7. [16/7.] Berlin. I. chem. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

R. Pschorr u. F. Brüggemann, *Über einige Derivate des Desylamins und des Phenanthrenchinons.* Die Beobachtung, dafs die Reduktion des Phenanthrenchinonmonoxims mit Zinnchlorür und alkoh. HCl nahezu quantitativ Aminophenanthrol liefert (vergl. das vorstehende Referat), veranlafste die Vff., die gleiche Rk. auf das Oxim des ähnlich konstituierten Benzils auszudehnen. Sie erhielten auf diese Weise Desylamin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$, leicht in reiner Form, das bisher nur schwer zugänglich war.

Desylamin, $C_{14}H_{13}ON$. Man giebt zu einer alkoh. Lösung von Benzilmonoxim ohne Erwärmen Zinnchlorür und konz. HCl; nach kurzem Stehen krystallisiert das Zinndoppelsalz des Desylamins, $C_{14}H_{13}ON \cdot HCl \cdot SnCl_2 + H_2O$, aus. Farbl. Prismen. Durch Alkalischmachen seiner wss. Lsg., Ausäthern und Einleiten von HCl in die getrocknete wss. Lsg. gewinnt man das Chlorhydrat $C_{14}H_{13} \cdot ON \cdot HCl$. Farbl. Nadeln aus A. u. Ä., F. 243° (korr.), frühere Angabe 209°. L. in 7 Tln. h., 12 Tln. k. A., in 20 Tln. W. Die wss. Lsg. des Chlorhydrats wird behufs Gewinnung des freien *Desylamins*, $C_{14}H_{13}ON$, mit Na_2CO_3-Lsg. und Bzl. geschüttelt. Durch Zusatz von PAe. zur Benzollsg. erhält man es in farblosen Nadeln vom F. 109°. Ll. in A., Ä., Bzl.; man krystallisiert am besten aus Ä. Bezüglich der Auffassung des Desylamins als Keton $—CO \cdot CH \cdot NH_2$ oder tertiärer $—C(OH)=C \cdot NH_2$ entschieden die unternommenen Verss. zu gunsten der ersteren.

Desylphenylharnstoff, $C_{21}H_{18}O_2N_2$, wird durch Zusatz von Phenylcyanat zur Benzollsg. des Desylamins gewonnen. Nadeln aus verd. A. vom F. 174—175° (korr.). — Phenylhydrazon des Desylamins, $C_{20}H_{19}N_3$, in essigsaurer Lsg. dargestellt, bildet gelbe Nadeln vom F. 226—227° (korr.).

Durch die folgenden Verss. haben dann die Vff. die Frage entscheiden wollen, ob die leichte Reduzierbarkeit (vergl. das vorstehende Ref.) des Phenanthrenchinonmonoxims auf eine Umlagerung in Nitrosophenanthrol zurückzuführen sei. Durch die Reduktion des benzoylierten oder mit Phenylcyanat kombinierten Chinonoxims gelang ihnen dies zwar nicht, jedoch erhielten sie durch Methylierung ein Methenyl-o-aminophenanthrol, dessen Entstehung auf intermediäre B. von Nitrosophenanthrolmethyläther zurückgeführt werden mufs:

$$C_{14}H_8<{OH \atop NO} \longrightarrow \left[C_{14}H_8<{OCH_3 \atop NO}\right] \longrightarrow C_{14}H_8<{O \atop N}>CH.$$

Das letztere Prod. entsteht auch aus o-Aminophenanthrol und Ameisensäure. Die Darst. des Benzoylesters des Phenanthrenchinonmonoxims, $C_{21}H_{13}O_3N$, erfolgt durch Schütteln des Oxims mit Benzoylchlorid und überschüssigem Alkali. Nadeln aus h. Aceton vom F. 174—175° (korr.); wl. in Ä., unl. in W., sonst ll. Durch Erhitzen mit SS. wird er verseift, durch $SnCl_2$ u. HCl erst in der Wärme zu Aminophenanthrol reduziert. — Die Umsetzung des Oxims mit Phenylcyanat erfolgt beim längeren Stehen, das Additionsprod. $C_{21}H_{14}O_3N_2$ krystallisiert aus Benzol in Nadeln vom F. 127—128° (korr.); ll. in A., Eg., h. Bzl., wl. in Ä., unl. in W. Durch Alkalien oder SS. wird es schon in der Kälte zerlegt; die Reduktion führt ebenfalls zum Aminophenanthrol. — *Anhydrid des Phenanthrenchinonoximmethyläthers*, $C_{15}H_9ON$, entsteht durch Lösen des Oxims in A. und Normalnatronlauge und Zusatz von Dimethylsulfat. Gelbbraune Nadeln aus A. vom F. 145—146° (korr.); unl. in W., sonst ll. Entsteht auch durch Erhitzen von 9-Amino-10-phenanthrol mit Ameisensäure auf 120°. Verd. alkoh. HCl führt in Aminophenanthrol über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2740—44. 26/7. [16/7.] Berlin. I. chem. Univ.-Lab.) Hönigsberger.

Guiseppe Plancher, *Über einige Kondensationsprodukte des Pyrrols.* Die vor einigen Jahren im Laboratorium zu Bologna durch Reduktion von α,α'-Dimethylpyrrol mit Zn-Staub und Eg. erhaltene Base von der Zus. $C_{12}H_{17}N$ hat Vf. im Hinblick auf das erneute Interesse, welches den Pyrrolkörpern gegenwärtig entgegengebracht wird, eingehender untersucht. Die von Zanetti und Cimatti aufgestellte Formel konnte durch die Darst. des Jodhydrats $C_{12}H_{18}NJ$ erhärtet werden. Farblose Prismen aus absol. A., F. über 270°. Nach Ansicht des Vf.'s besteht der Vorgang, nach dem sich die Base bildet, in einer Hydrolyse des Dimethylpyrrols und darauffolgender Kondensation des entstandenen Acetonylacetons mit Dimethylpyrrol zur Verb. $C_{12}H_{15}N$, die weiter zur Base $C_{12}H_{17}N$ reduziert wird. Die Fassung einer der Verb. $C_{12}H_{15}N$ entsprechenden Zwischenstufe ist dem Vf. bei Reduktion des unsymmetrischen α,β'-Dimethylpyrrols gelungen. Man kocht dasselbe in essigsaurer Lsg. 3 Tage mit Zinkstaub und destilliert den nach Entfernung der S. im Vakuum erhaltenen, mit KOH übersättigten Rückstand mit Wasserdampf. Es geht eine aus A. in farblosen Nadeln krystallisierende Verb. $C_{12}H_{15}N$ vom F. 74° über. Färbt sich an der Luft grün, ist basisch, verbindet sich aber in der Kälte nicht mit Jodmethyl; giebt mit Isatin u. Phenanthrenchinon keine Rk., ebensowenig mit wasserfreier Oxalsäure die Indolrk., hingegen schwache Fichtenspanreaktion. Chloroaurat, $C_{12}H_{16}N \cdot AuCl_4$, lichtgelbe Nadeln oder Prismen vom F. 109°. Chloroplatinat, orangerote Prismen vom F. 213° unter Zers. — Die Verb. $C_{12}H_{15}N$ entsteht auch bei der Behandlung von α,β'-Dimethylpyrrol mit essigsaurem Zink; der Vorgang besteht in einer teilweisen Hydrolyse des Dimethylpyrrols zum Methyllävulinaldehyd u. Kondensation desselben mit noch vorhandenem Pyrrol. Auch *Pyrrol* selbst giebt beim 40-stündigen Kochen mit Acetonylaceton in essigsaurer Lsg. bei Ggw. von Zinkacetat eine mit Wasserdämpfen flüchtige Verb. $C_{10}H_{11}N$. Farblose Nadeln aus PAe. von eigentümlichem Geruch, F. 101—102°. Besitzt keine basischen Eigenschaften; giebt die Fichtenspanrk., in essigsaurer Lsg. mit Isatin und H_2SO_4 eine violette Färbung und mit Oxalsäure die Rk. von Angeli; in benzolischer Lsg. bildet sie ein granatrotes Pikrat. Vf. hofft, bald genaueres über die Konstitution der Verb. mitteilen zu können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2606—8. 26/7. [10/7.] Bologna.) Hönigsb.

Carlo Palazzo, *Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dimethylpyrondicarbonsäureester.* Nach Peratoner (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. I. 327; C. **1902**. I. 1365) ist die Oxypyromekazonsäure oder das Tetroxypyridin von Ost $C_5H_5O_4N$ als ein Oxypyridon mit dem Oximidstickstoff im Kern anzusehen. Analog konstituierte Verbb. sollten demgemäfs allgemein aus Pyronverbb. bei Einw. von

Hydroxylamin, durch Ersatz des Kernsauerstoffs durch die Oximidgruppe zu N-Oxypyridonen, erhalten werden können. Vf. hat nun zunächst auf den *Dimethylpyrondicarbonsäureester* von CONRAD und GUTHZEIT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 22; **20**. 151) (Formel I.) eine Lsg. von Hydroxylamin (2 Mol.) u. Na_2CO_3 (1 Mol.) in möglichst wenig W., in der Wärme einwirken lassen. Das dabei wohl durch Spaltung entstehende Reaktionsprod. ist eine weiße, aus glänzenden Nadeln bestehende M., die ihr Krystallwasser schon beim Stehen im Vakuum über H_2SO_4 verlieren und eine weiße, körnige Masse, F. 164°, sogleich nach dem Schmelzen sich energisch zers., bilden. L. in W., Aceton, Essigsäure und HCl, besonders in der Wärme; aus letzterer leicht umkrystallisierbar. Die wss. Lsg. zeigt schwach saure Rk., deutlich bitteren Geschmack, färbt sich mit Spuren $FeCl_3$ blutrot. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ergaben die Zus. $C_6H_9O_3N$ u. schreibt Vf. diesem Körper, der $KMnO_4$ in der Kälte entfärbt (wie der ursprüngliche Ester), Brom in essigsaurer Lsg. absorbiert, eine Oxäthylgruppe (nach ZEISEL) enthält, beim Erhitzen mit HCl, selbst in Einschmelzröhren, Hydroxylamin nicht abspaltet u. ein Ag-Salz, $C_6H_8O_3NAg + 2H_2O$, weißer voluminöser Nd., im direkten Licht und beim Erhitzen sich zers., sll. in NH_3, unl. in A., Ä., Bzl., Aceton u. Essigsäure, liefert, mit allem Vorbehalt die Formel II. zu. — Weitere Unterss. über die anderen Spaltungsprodd. des CONRAD-

I. $H_3C \cdot C$—O—$C \cdot CH_3$
$H_5C_2OOC \cdot C$—CO—$C \cdot COOC_2H_5$

II. $H_3C \cdot C$
$H_5C_2OOC \cdot C$ >NOH

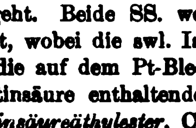
GUTHZEIT'schen Esters sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. I. 562—65. [15/6.*].) ROTH.

Rudolf Camps, *Über einige Harnstoffe, Thioharnstoffe u. Urethane des Pyridins.* α-Derivate des Pyridins: Die *Pikolinsäure* wurde nach dem von ENGLER modifizierten WEIDEL'schen Verf. dargestellt. Man läßt in eine 70—80° warme Lsg. von 170 g $KMnO_4$ in 4 l W. 50 g Handelspikolin eintropfen, erhitzt im Sandbade, bis die Farbe des $KMnO_4$ nahezu verschwunden ist, filtriert, konz. das Filtrat auf ein kleines Volum, säuert mit verd. H_2SO_4 an, fällt vorsichtig mit einer konz. $CuSO_4$-Lsg. aus u. zers. das abgeschiedene Cu-Salz mit H_2S. Derbe, zu Rosetten vereinigte Nadeln aus verd. A., F. 137°. Die Pikolinsäure, ebenso die Nikotin- und Isonikotinsäure, lassen sich sehr leicht durch Erhitzen der absolut alkoh. Lsg. mit konz. H_2SO_4 (Rückflußkühler) (20 g S., je 40 g A. und H_2SO_4) esterifizieren. Das *Pikolinsäureamid*, monokline Prismen, F. 105°, desgleichen das Nikotin- u. Isonikotinsäureamid, lassen sich leicht durch mehrstündige Einw. von 30%ig. wss. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur darstellen. — Bei der Umwandlung des Amids in das α-Aminopyridin nach dem HOFMANN'schen Verf. durch Erwärmen einer k. bereiteten Lsg. von 6 g Amid in einer Bromlauge aus 9 g Br, 35 g KOH u. 500 ccm W. auf 70° entstanden als Nebenprodd. ein *Dibrom-α-aminopyridin*, $C_5H_4N_2Br_2$, derbe, kurze Prismen aus Bzl., F. 137°, und ein *Brom-α-aminopyridin*, $C_5H_5N_2Br$, feine Nadeln aus verd. A., F. 106—107°. Das *α-Aminopyridin* besitzt, ebenso wie das *Acetyl-α-aminopyridin*, $C_7H_8ON_2$, derbe Prismen aus w. benzolhaltigem Lg., F. 71°, ll. in W. u. den meisten übrigen Lösungsmitteln, eine kokainähnliche Wirkung. Das Benzoylderivat zeigt diese Eigenschaft wegen seiner Schwerlöslichkeit in W. nicht. — Die Diazotierung des α-, ebenso die des β- und γ-Aminopyridins in wss., schwefelsaurer Lsg. führt bereits bei —15° zum entsprechenden Oxypyridin. — *α-Pyridylurethan*, $C_8H_{10}O_2N_2$, Blättchen aus h. A., Tafeln aus Ä., Nadeln aus h. W., F. 105°. — *α,α-Dipyridylharnstoff*, $C_{11}H_{10}ON_4$, feine Nadeln, F. 175°, wl. in h. W. — *α-Pyridylphenylharnstoff*, $C_5H_4N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Nädelchen aus h. A., F. 180°. — *α-Pyridylphenylthioharnstoff*, schiefe, vierseitige Täfelchen aus h. A., F. 171°. — *α-Dipyridylsulfo-*

harnstoff, $C_{11}H_{10}N_4S$, derbe, glasglänzende Nadeln oder Prismen aus h. A., F. 163°, wl. in Bzl., Ä. etc., swl. in h. W., liefert beim Kochen mit konz. HCl kein Senföl.

β-Derivate des Pyridins: Die *Nikotinsäure* wurde durch Erhitzen der Chinolinsäure auf 190—210° gewonnen. Feine, weiße Nadeln aus A., F., entgegen den Angaben der Litteratur, 232°. Zur Darst. der *Chinolinsäure* oxydierte Vf. 25 g Chinolin, wie beim Pikolin angegeben, mit 250 g $KMnO_4$, gelöst in 5 l W., neutralisierte die Reaktionsfl. nahezu mit verd. H_2SO_4, dampfte sie unter häufigem Entfernen des abgeschiedenen K_2SO_4 zum dünnen Sirup ein u. fällte aus diesem die S. unter Eiskühlung mit mäßig konz. H_2SO_4 (1 + 1) aus. — *Nikotinsäureäthylester* besitzt in Übereinstimmung mit den Angaben von Pollack den Kp. 223—224°. — *Nikotinsäureamid*, F. 122°. — Bei der Überführung des Amids in das β-Aminopyridin durch Erwärmen einer k. bereiteten Lsg. von 6,1 g Amid in einer Bromlauge aus 7,8 g Br, 42 g KOH u. 750 g W. auf 70° entstand als Nebenprod. ein *Dibrom-β-aminopyridin*, $C_5H_4N_2Br_2$, schwach rötlich gefärbte Prismen aus Bzl., F. 148°, ll. in A. und Ä. — *Acetyl-β-aminopyridin*, $C_7H_8ON_2$, Blättchen aus Bzl., F. 133°, ll. in k. W., A. und Chlf., schwerer in Ä. und Bzl., fast unl. in Lg. — *β-Pyridylurethan*, $C_8H_{10}O_2N_2$, Blättchen aus stark verd. A. oder feine Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 90°, feine, wasserhaltige, leicht verwitternde Nadeln aus h. W., sll. in A. und Ä., wl. in Bzl., Lg. und W. — *β,β-Dipyridylharnstoff*, $C_{11}H_{10}ON_4$, feine Nadeln aus verd. A., F. 225° unter Aufschäumen, l. in den meisten Lösungsmitteln, einschließlich h. W. — *Phenyl-β-pyridylthioharnstoff*, schuppenförmige Blättchen aus h. A., F. 164°.

γ-Derivate des Pyridins: Die Darst. der *Isonikotinsäure* erfolgte vom Cinchonin aus über die *Carbocinchomeronsäure* nach dem wie folgt abgeänderten Verf. von Hoogewerff und van Dorp: Man fällt aus einer Lsg. von 200 g Cinchoninsulfat in 20 l W. mit KOH das Cinchonin in fein verteilter Form aus, trägt in die zunächst 50—60° w., späterhin sd. Fl. nach und nach 2150 g $KMnO_4$ ein, filtriert, engt das Filtrat ein, neutralisiert annähernd mit verd. H_2SO_4, dampft unter Entfernung der sich abscheidenden Salze zum dünnen Sirup ein, setzt die Carbocinchomeronsäure durch mäßig konz. H_2SO_4 (1 + 1) in Freiheit und krystallisiert sie aus W. um. Die bei 110—120° vom Krystallw. befreite S. geht bei 170° unter CO_2-Verlust in *Cinchomeronsäure* über, die ihrerseits beim Destillieren aus kleinen Retorten in ein Gemisch aus annähernd gleichen Teilen Isonikotinsäure u. Nikotinsäure übergeht. Beide SS. werden durch Umkrystallisieren aus ziemlich viel h. W. getrennt, wobei die swl. Isonikotinsäure zuerst ausfällt. Kleine, weiße Nädelchen aus W., die auf dem Pt-Blech unter lebhafter Rotation verdampfen, ohne zu schm. (ein Nikotinsäure enthaltendes Prod. schm.), F. im zugeschmolzenen Rohr 315°. — *Isonikotinsäureäthylester*, $C_8H_9O_2N$, Kp. 218°, erstarrt in einem Kältegemisch zu feinen Nadeln, ll. in A., Ä. und Bzl., swl. in W. Pt-Salz, $(C_5H_4N\cdot COOC_2H_5\cdot HCl)_2PtCl_4$, rotgelbe Kryställchen, zl. in W. u. verd. HCl. — Behandelt man die wss. Lsg. des Additionsprod. aus gleichen Teilen Äthylester und C_2H_5J mit feuchtem Ag_2O, zers. darauf das gebildete Ag-Salz des Äthyloxypyridylium-γ-carbonsäureäthylesters mit H_2S und dampft die Lsg. des Hydrats ein, so bildet sich unter A.-Abspaltung das *Isonikotinsäureäthylbetain*, $C_8H_9O_2N$ (nebenstehend), lange Nadeln, bräunen sich bei 180°, F. 241° unter Zers., ll. in W. u. A. — *Isonikotinsäureamid*, $C_6H_6ON_2$, derbe Prismen aus A., F. 155°, wasserhaltige Nadeln aus h. W., F. unscharf 117—120°. — *γ-Aminopyridin*, $C_5H_6N_2$, durch Auflösen von 7 g Amid in einer 0° k. Lsg. von 9 g Br u. 50 g KOH in 400 g W. und Erwärmen der Lsg. auf 70°, derbe, farblose Nadeln aus Bzl., F. 158°, ll. in W. und A., etwas schwerer in Bzl. und Ä., swl. in Lg., l. in h. Natronlauge. Als Nebenprod. entstand ein *Dibrom-γ-aminopyridin*, $C_5H_4N_2Br_2$, farblose, prismatische Nadeln aus W. oder Bzl., F. 167°. —



Acetyl-γ-aminopyridin, $C_7H_8N_2O$, derbe, wasserhaltige Nadeln aus W., F. 124° unter Aufschäumen, werden bei 110° wasserfrei und schm. dann, ebenso wie die aus Chlf. krystallisierenden Nadeln, bei 150°. — *γ-Pyridylurethan*, $C_8H_{10}O_2N_2$, wasserhaltige, leicht verwitternde Nadeln aus h. W., wasserfreie Prismen aus Bzl., F. 129° (wasserfrei), sll. in A. und Ä., schwerer in Bzl., Lg. und W. — *γ,γ-Dipyridylharnstoff*, $C_{11}H_{10}ON_4$, Nadeln aus verd. A., F. 208° unter Aufschäumen. — *Phenyl-γ-pyridylthioharnstoff*, schuppenartige Blättchen aus h. A., F. 148°. — Bei der Einw. von CS_2 und A. auf das γ-Aminopyridin entsteht der erwartete γ,γ-Dipyridylthioharnstoff nicht, vielmehr scheint sich ein *γ-Pyridylthiourethan*, $C_8H_{10}ON_2S = C_5H_4N \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5$, zu bilden; wasserhaltige Nadeln aus W., F. 92—93°, leicht verwitternde, benzolhaltige Nadeln aus Bzl., in Ä. ll. Nadeln aus verd. A., F. 110°, liefert beim Erhitzen unter Gasentw. ein nach Senföl riechendes Öl. (Arch. der Pharm. **240**. 345—65. 25/7. Karlsruhe. Chem.-pharm. Lab. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERB.

Rudolf Camps, *Über die drei isomeren Cyanide des Pyridins.* Erhitzt man eine Mischung aus 10 g fein zerriebenem Pikolinsäureamid und 15 g P_2O_5 unter 20 mm Druck langsam mit freier Flamme oder im Ölbade, so destilliert unter heftigem Schäumen (CO_2-Entw.) *α-Pyridylcyanid*, $C_6H_4N_2$, über. Ausbeute über 50%. Grofse, wasserhelle Prismen, F. 29°, zl. in W., leichter in Ä., A. und Bzl., swl. in Lg., Geruch angenehm äth. und zugleich schwach pyridinartig. Das Chlorhydrat bildet farblose, in W. sll. Nadeln, das Pt-Salz glänzende, rotgelbe Nadeln; ähnliche Ndd. werden mit $AuCl_3$ und $HgCl_2$ erhalten. Beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr oder beim Erwärmen mit Natronlauge wird das Cyanid zu Pikolinsäure verseift. — Auf analoge Weise erhält man aus 13 g Nikotinsäureamid und 18 g P_2O_5 das bereits von O. FISCHER dargestellte *β-Pyridylcyanid* vom F. 49—50° und aus 5 g Isonikotinsäureamid und 8 g P_2O_5 in einer Ausbeute von 55% das *γ-Pyridylcyanid*, farblose, breite Nadeln aus ätherhaltigem Lg., F. 79°, Geruch nicht unangenehm, etwas an Pyridin erinnernd, l. in W., A., Ä., Bzl., schwerer in Lg.; wird durch HCl oder Natronlauge zu Isonikotinsäure verseift. Das Chlorhydrat, feine Nadeln, F. 199° u. teilweiser Zers., Pt-Salz, goldgelbe Blättchen aus verd. HCl, F. 293°, unter vorheriger teilweiser Zers., Au-Salz, goldgelbe Nadeln, F. 185°, swl. in h. W., Hg-Salz, $C_6H_4N_2 \cdot HgCl_2$, Nadeln aus h. W. — Die von KRÜSS modifizierte LETTS'sche Methode zur Darst. der Cyanide durch trockne Dest. der SS. mit Rhodanblei ist hier nicht zu empfehlen, da beim γ-Cyanpyridin nur 9% Ausbeute erzielt wurden. — Die Verss., das α- und γ-Pyridylcyanid durch Na- oder Al-Amalgam zum Pyridylmethylamin zu reduzieren, schlugen bisher fehl. (Arch. der Pharm. **240**. 366—70. 25/7. Karlsruhe. Chem.-pharm. Lab. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

F. M. Litterscheid, *Über einige Verbindungen des Chinolins und Isochinolins mit Kupferrhodanid und Kupferrhodanür.* Ebenso wie NH_3 und Pyridin (Arch. der Pharm. **239**. 336. **240**. 74; C. **1901**. II. 406. **1902**. I. 477) liefern auch Chinolin u. Isochinolin mit Kupferrhodanid und -rhodanür wohlcharakterisierte Doppelverbb., die wesentlich beständiger sind, als die erstgenannten. In der chemischen Zus. besteht zwischen den Verbb. des Chinolins und Isochinolins kein Unterschied. — *Chinolin-* und *Isochinolinkupferrhodanid*, $Cu(C_9H_7N \cdot CNS)_2$, durch Zusammenreiben von trocknem Kupferrhodanid mit überschüssigem Chinolin, bezw. einer Lsg. von Isochinolin in ½ Vol. absolut. A. und Trocknen der MM. auf Thontellern, grüne, amorphe oder doch undeutlich krystallinische Pulver. *Chinolinkupferrhodanür*, $CNS \cdot C_9H_7N \cdot Cu \cdot Cu \cdot C_9H_7N \cdot CNS + 2C_9H_7N$, durch Kochen von trocknem Kupferrhodanür mit etwa der zehnfachen Menge Chinolin und Trocknen des auskrystallisierten Doppelsalzes auf Thontellern, goldgelbe, glänzende Krystalle, die sich an der Luft kaum verändern. Durch Trocknen bei 100° oder durch Kochen mit absolut. A. verliert das Salz 2 Mol. Chi-

nolin und geht in die zitronengelbe *Verbindung* $CNS\cdot C_9H_7N\cdot Cu\cdot Cu\cdot C_9H_7N\cdot CNS$, über. Die isochinolinreiche Verb. wird durch Zusammenreiben einer Lsg. von überschüssigem Isochinolin in $^1/_2$ Vol. A. mit trocknem Kupferrhodanür erhalten; sie verhält sich bei 100° und beim Kochen mit A. wie die Chinolinverb. Aus einer sd. h. bereiteten Lsg. von Kupferrhodanürrhodanid in Chinolin krystallisieren beim Erkalten die goldgelben Blättchen des Chinolinkupferrhodanürs mit 4 Mol. Chinolin aus. Das Isochinolin verhält sich unter diesen Bedingungen wie das Chinolin. (Arch. der Pharm. **240**. 386—89. 25/7.) DÜSTERBEHN.

F. Ullmann und **U. Baezner**, *Über Akridinsynthesen mittels o-Aminobenzylalkohol.* (8. Mitteilung über Akridine.) Bei dem weiteren Studium der von ULLMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 905; C. **1900**. I. 979) aufgefundenen Akridinsynthese haben die Vff. gefunden, dafs der o-Aminobenzylalkohol und seine Derivate durch Behandlung mit β-Naphtol sich aufserordentlich leicht in Akridinderivate überführen lassen; mit β-Naphtol entsteht auf diese Weise 1,2-Naphtakridin, mit Resorcin das von BESTHORN u. CURTMANN beschriebene Oxyakridin (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2097); aus Diäthyl-m-aminophenol bildet sich 3-Diäthylaminoakridin. Von Derivaten des Aminobenzylalkohols wurden das entsprechende Sulfid und Rhodanür untersucht, die beide zur — wenn auch nicht so glatten — Akridinbildung befähigt sind. Die Unterss. sind noch nicht abgeschlossen.

Experimenteller Teil. *1,2-Naphtakridin*, $C_{17}H_{11}N$, erhält man durch Erhitzen von o-Aminobenzylalkohol und β-Naphtol auf 200—211°. Nach 1 Stde. löst man die Schmelze in sd. A. u. fügt Pikrinsäure hinzu, wodurch das Pikrat des gebildeten Naphtakridins ausfällt. Man zersetzt dasselbe mit 5%iger NaOH. F. 130°. Gelbe Nadeln aus A. oder Bzl.-Lg. vom F. 131°. Zeigt die Eigenschaften des von NALBAND erhaltenen Prod. Es entsteht auch aus o-Aminobenzylalkohol, Naphtylamin u. dessen Chlorhydrat. Bei dieser Rk. scheint als Zwischenprod. o-Aminobenzylnaphtalin zu entstehen. Nicht so glatt verläuft die Rk. zwischen Aminobenzylsulfid u. β-Naphtol, die bei 250° durchgeführt wurde; o-Aminobenzylrhodanid liefert mit β-Naphtol nur geringe Mengen Naphtakridin.

3-Diäthylaminoakridin, $C_{17}H_{18}N_2$, entsteht beim Erhitzen von o-Aminobenzylalkohol und Diäthyl-m-aminophenol im CO_2-Strom auf 210°. Man löst das rohe Reaktionsprod. in Ä., wäscht die Lsg. mit NaOH u. fällt die alkoh. Lsg. des nach dem Verdunsten des Ä. hinterbliebenen Sirups mit Pikrinsäure; durch NaOH wird die freie Base gewonnen. Ll. in Ä. und Bzl. mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz. L. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Pikrat, $C_{23}H_{21}N_5O_7$, orange Nadeln aus A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2670—72. 26/7. [10/7.] Genf. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Richard Willstätter und **Ernest Fourneau**, *Zur Kenntnis des Lupinins.* (Vergl. S. 131.) Vff. führen unter Beibringung eines reichen analytischen Materials den Nachweis, dafs dem *Lupinin* die einfache Formel $C_{10}H_{19}ON$ zukommt. Farblose, geruchlose Tafeln aus Aceton, F. 68,5—69,2° (korr.). Pt-Salz, $(C_{20}H_{40}O_2N_2Cl_6Pt)$, H_2O, luftbeständige Krystalle, F. 165° unter Zers., werden bei 105° wasserfrei. — *Benzoyllupinin*, $C_{17}H_{23}O_2N = C_{10}H_{18}N\cdot O\cdot COC_6H_5$, feine Nädelchen aus verd. A., F. 49—50°, sll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, so gut wie unl. in W. Nach den Unterss. von v. BAEYER, Göttingen, ist das Benzoyllupinin weit giftiger, als das Lupinin selbst. Chlorhydrat, $C_{17}H_{23}O_2N\cdot HCl$, feine, vierseitige, beinahe rechtwinkelige Krystallblättchen, F. 208°, sll. in W., noch leichter in A., schmeckt bitter. (Arch. der Pharm. **240**. 335—44. 25/7. München. Chem. Lab. der Königl. Akademie d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Richard Bauer, *Über die Einwirkung gespannter Wasserdämpfe auf Keratin.*

Vf. untersuchte zunächst, ob bei der Einw. gespannter Wasserdämpfe auf Keratin neben H_2S noch andere flüchtige Schwefelverbb. entstehen. Zu diesem Zwecke wurden gereinigte Hornspäne (in Portionen zu 2 g) mit dest. W. (je 50 ccm) im geschlossenen Rohr 24 Stdn. lang auf 150° erhitzt. Wurden die Röhren hierauf vor dem Öffnen mit Eis gekühlt, so liefsen sich aus ihnen Dämpfe absaugen, die Isatinschwefelsäure tiefgrün färbten (Rubner's Merkaptanrk.) und in Quecksilbercyanidlsg. Merkaptidndd. hervorriefen. Unterblieb die Kühlung, so waren die erwähnten Dämpfe im Röhreninhalte nicht sicher nachzuweisen. Offenbar handelte es sich also um ein Merkaptan, welches bei Zimmertemperatur bereits ein Gas ist und daher beim Öffnen der ungekühlten Röhren gröfstenteils entweicht. Demnach kann wohl nur das bei 5,8° sd. *Methylmerkaptan* vorgelegen haben. — Da in der bei Einw. gespannter Wasserdämpfe auf Keratin resultierenden Fl. nach Krukenberg eine Albumose vorhanden ist, die aus salzfreier Lsg. durch S. gefällt wird — eine für Atmidalbumin und Atmidalbumose charakteristische Eigenschaft —, versuchte Vf. ferner mit Erfolg, zwei den letztgenannten Stoffen ähnliche Körper aus der Lsg. der Hornspäne darzustellen: *Atmidkeratin*. Darst. durch Sättigen der eingeengten Lsg. mit NaCl, Umfällen, Dialysieren der wss. Lsg. des gereinigten Nd. und Eingiefsen in A. Rkk. die gleichen, wie jene des Atmidalbumins. Zus. der (aschefreien) Substanz: C 53,13%, H 6,05%, N 16,35%, S 1,59%. *Atmidkeratose*. Darst. durch Fällung des Filtrats vom Atmidkeratin mit kochsalzgesättigter Salzsäure. Rkk. dieselben wie bei der Atmidalbumose. Die Atmidkeratose ist im Gegensatze zu Neumeister's und in Übereinstimmung mit Salkowski's Atmidalbumose durch Kochsalz und Salzsäure nur unvollkommen fällbar. Zus. (auf aschefreie Substanz berechnet): C 53,34%, H 5,23%, N 16,59%, S 1,56%. Durch Pepsin und Trypsin werden Atmidkeratin und Atmidkeratose nur langsam angegriffen; doch bleibt die Einw. nicht vollständig aus. Beim Kochen mit 3%iger Schwefelsäure werden die Atmidkeratosen (zum Unterschiede von den Atmidalbumosen) nicht in Deuteroalbumosen übergeführt. — Niedrigermolekulare Prodd. (Pepton, Tyrosin, Leucin) konnten aus der Zersetzungsfl. der Hornspäne nicht isoliert werden. (Ztschr. physiol. Ch. 35. 343—57. 17/6. [23/4.] Wien. Univ.-Inst. für mediz. Chemie.) Burian.

C. H. L. Schmidt, *Zur Kenntnis der Jodierungsprodukte der Albuminstoffe*. In weiterer Verfolgung seiner Unterss. über den Jodierungsprozeſs der Albuminstoffe (vgl. Ztschr. physiol. Ch. **34**. 55; C. **1902**. I. 54) ist Vf. zu den folgenden Resultaten gelangt: 1. Die Fähigkeit der Albuminstoffe, bei Behandlung mit Jod JH zu bilden, d. h. ihre Oxydierbarkeit, läſst sich durch kombinierte Titration mit Silbernitrat und Thiosulfat messen. — 2. Die Menge des bei der Jodierung aus dem Eiweiſs abgespaltenen Amid-N ist eine Funktion der Konzentration der Jodlsg.; je konzentrierter die letztere ist, desto mehr Jodid und Jodat wird gebildet. — 3. Reine Jodsäurelsgg. lassen sich bei Abwesenheit anderer SS. quantitativ mit Thiosulfat bestimmen: 1 ccm $^1/_{20}$-n. Thiosulfat zeigt 0,0079 g HJO_3 an. (Ztschr. physiol. Ch. 35. 386—95. 17/6. [28/4.].) Burian.

Physiologische Chemie.

A. Tschirch u. **J. Cremer**, *Über Elemi*. (Forts. v. S. 135.) Brasilianisches Protiumelemi (Almessegaelemi). Dieses im Handel nicht vorkommende Elemiharz zeigt mit Ä. gereinigt eine Säurezahl von 31—34, eine Verseifungszahl (heiſs) von 59 und enthält 30% *Protamyrin*, $C_{30}H_{50}O$, F. 170—171°, 25% amorphe *Protelemisäure*, $37^1/_2$% *Proteleresen* und sehr wenig äther. Öl und Bitterstoff. Bryoïdin war nicht nachzuweisen. Löslichkeit des Harzes wie Manilaelemi.

Alle in den untersuchten Elemiharzen aufgefundenen Amyrine haben die gleiche Zus. $C_{30}H_{50}O$ und sind Gemische zweier isomerer Alkohole, trotzdem die Harze verschiedenen Pflanzengattungen angehören. Es scheint richtig als eigentliche Elemiharze im engeren Sinne nur die Amyrin oder einen verwandten Körper enthaltenden Elemisorten zu bezeichnen (hierher gehört z. B. das von Icica heptaphylla Aubl. stammende Conimaharz, welches das dem Amyrin verwandte Icacin enthält). (Arch. der Pharm. **240**. 321—24. 25/7. [7/3.] Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

Richard Kissling, *Beiträge zur Chemie des Tabaks. Der Gehalt des Tabakblattes in seinen verschiedenen Entwickelungsstadien an Nikotin, Wachs, Harzen und nicht flüchtigen organischen Säuren.* (Vergl. Chem.-Ztg. **24**. 499; C. **1900**. II. 127.) Vf. hat durch Unters. von sieben Proben eines und desselben Tabaks in seinen verschiedenen Entwickelungsstadien vom Pflänzling bis zum fermentierten Tabak gefunden, dafs weder im Harzgehalte des Tabaks, noch im Gehalte an nichtflüchtigen organischen Säuren während der Entw. der Tabakpflanze und im Verlaufe des Trocknungs- und Fermentationsvorganges bedeutsame Veränderungen stattfinden. Die Produktion von Wachs, welches im Pflänzling am höchsten ist, hält mit derjenigen der Blattm. nicht gleichen Schritt, so dafs der Wachsgehalt von 0,40 auf 0,25 % fällt. Nikotin vergröfsert sich während der Wachstumsperiode nicht nur absolut, sondern auch relativ.

Die Isolierung der Äpfel-, Citronen- und Oxalsäure wurde nach einem wesentlich vereinfachteren Verf. vorgenommen, durch welches aber mindestens 98 % der vorhandenen SS. ausgezogen werden. Eine Mischung von 10 g Tabak und 10 g Bimssteinpulver wird in einer Porzellanschale unter Gebrauch von Pistill und Spachtel mit 10 g verd. Schwefelsäure (8 g W. und 2 g Monohydrat) imprägniert, das noch immer pulverförmige Gemisch aus einer Papierpatrone 20 Stunden mit Ä. extrahiert und der Extraktionsrückstand zu 100 ccm aufgefüllt. In 50 ccm werden Äpfel- und Citronensäure nach Chem.-Ztg. **23**. 2; C. **99**. I. 393, in den anderen 50 ccm die Oxalsäure bestimmt. (Chem.-Ztg. **26**. 672—73. 23/7.) Woy.

A. Bach und **R. Chodat**, *Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. II. Über Peroxydbildung in der lebenden Zelle.* In ihrer 1. Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1275; C. **1902**. I. 1165) haben Vff. die Ansicht vertreten, dafs in der Zelle bei der Oxydation leicht oxydabler Verbb. durch die Wirkung von Oxydasen H_2O_2 entsteht, welches dann dort, wo es nicht durch die Einw. der Katalase zersetzt wird, schwer oxydierbare Stoffe verbrennen kann. Den Vff. ist es nunmehr gelungen, die Ggw. von H_2O_2 in lebenden Pflanzen mit ziemlicher Sicherheit nachzuweisen. Frischer Prefssaft von Lathraea squamosa giebt beim Behandeln mit einem Luftstrom und tropfenweisem Zusatz 1 %iger $Ba(OH)_2$-Lsg. einen Barytnd., der JK-Stärkepapier sofort intensiv bläut, aber, mit verd. S. zersetzt, die Rk. mit Titanschwefelsäure nicht zeigt. Da salpetrige Säure mit dem Griess'schen Reagens nicht nachgewiesen werden konnte, so kann die Jodausscheidung in dem Vers. der Vff. nur durch ein acyliertes Peroxyd bewirkt worden sein. Die B. des H_2O_2 in dem Lathräasafte ist an die Ggw. von Oxydase gebunden; Saft, der beim Aufbewahren die Oxydaserk. (Bläuung von Guajaktinktur) verloren hatte, enthielt auch kein H_2O_2 mehr. — Beim Berühren von JK-Stärkepapier mit der frischen Schnittfläche einer Lathräa erhält man sofort einen tiefblauen Abdruck der ersteren. — Nicht nur im Pflanzensafte, sondern auch in der lebenden Pflanzenzelle selbst scheint Peroxydbildung stattzufinden. Kartoffeldünnschnitte, zur Entfernung des Saftes der zerstörten Zellen mit physiologischer Salzlsg. gewaschen, und unter dem Mikroskop mit JK-Lsg. behandelt, zeigten eine allmähliche J-Abscheidung durch Blaufärbung der Stärkekörner an; die Zellen blieben dabei am Leben, denn sie besafsen

die Fähigkeit zu normaler Plasmolyse. Durch Zusatz von Manganosulfatlsg., welche nach BERTRAND die Wirksamkeit der Oxydasen befördert, wird der Eintritt der Blaufärbung beschleunigt. Es scheint also auch in der lebenden Zelle unter Mitwirkung von Oxydasen H_2O_2 zu entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2466—70. 12/7. [18/6.] Genf. Pflanzenchem. Lab. d. Botan. Inst.) BURIAN.

Oscar Loew, *Spielt Wasserstoffsuperoxyd eine Rolle in der lebenden Zelle?* CHODAT und BACH haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1275; C. **1902**. I. 1165) für ihre Ansicht, dafs H_2O_2 in der Zelle entstehe und bei den Verbrennungsprozessen eine Rolle spiele, die Thatsache angeführt, dafs gewisse Pilze in Nährlsgg. zu gedeihen vermögen, welchen H_2O_2 zugesetzt ist. Sie schlossen hieraus, dafs H_2O_2 kein allgemeines Protoplasmagift sei, also in der Zelle wohl gegenwärtig sein könne. Vf. weist indessen darauf hin, dafs gerade Pilze sehr reichlich *Katalase* enthalten und infolgedessen das in die Zellen eindringende Gift leicht zerstören können; dafs dagegen aus Beobachtungen an zahlreichen anderen Objekten die Giftnatur des H_2O_2 hervorgeht. Vf. nimmt zwar, wie CHODAT u. BACH, an, dafs bei den Oxydationsprozessen in der Zelle H_2O_2 entstehe; er spricht aber diesem H_2O_2 — im Hinblick auf die Wirksamkeit der in den Zellen enthaltenen Katalase, die das gebildete H_2O_2 alsbald wieder zerstören mufs — jede weitere physiologische Bedeutung ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2487—88. 12/7. [27/6.] Tokio. Univ.) BURIAN.

N. Alberto Barbieri, *Versuch einer unmittelbaren Analyse des Nervengewebes.* Vf. berichtet über die weitere Aufarbeitung der drei Gruppen, des in Ä. l., in ätherhaltigem W. l. und in beiden unl. Teils des Gehirns (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 344; C. **1901**. II. 697). Es gelang ihm bisher nicht, die Albumine, Kohlehydrate und Fette abzutrennen, denn die Neuroalbumine sind stets mit dem Cerebrin und Homocerebrin verbunden, die Kohlehydrate, mit Ausnahme des Glykogens, in der Form von Cerebrosiden vorhanden und die Fette mehr oder weniger mit den Phosphorverbb. vereinigt. Die Einzelheiten lassen sich im Auszug nicht wiedergeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 246—48. [28/7.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Jensen, *Weitere Untersuchungen über das Herzglykogen.* I. Zur kolorimetrischen Bestimmung des Glykogens. Die bekannte Farbrk. des Glykogens auf Jodlsg. ist schon früher von GOLDSTEIN zur quantitativen Bestimmung des ersteren verwendet worden; da aber GOLDSTEIN das Glykogen der Organe nur mit sd. Wasser extrahierte u. aufserdem den Einflufs der in der Fl. enthaltenen Salze u. sonstigen Körper auf die Farbrk. des Glykogens nicht berücksichtigte, so war die Methode einer praktischen Anwendung nicht fähig. Die genannten Fehler kommen in Fortfall, wenn man einmal zur Auflösung des Glykogens die BRÜCKE-KÜLZ'sche Methode bis zur Herst. des Filtrats nach Ausfällung des Eiweifskörpers durch Jodquecksilberjodkalium befolgt, und wenn man weiter als Vergleichsfl. eine Glykogenlsg. benutzt, welcher 1,5% NaCl und 2% HCl beigefügt sind; das erforderliche Glykogen wird zweckmäfsig von derselben Tierart dargestellt, deren Organe untersucht werden sollen. Sollte in der nach dem BRÜCKE-KÜLZ'schen Verf. gewonnenen Organfl. eine erhebliche Trübung vorhanden sein, so ist dieselbe nach der Vorschrift von PFLÜGER (PFLÜGER's Arch. **53**. 491) zu beseitigen. Die kolorimetrische Bestimmung der Organflüssigkeit gestaltet sich wie folgt: Man bereitet zunächst eine wässerige Lösung von NaCl und HCl in den angegebenen Verhältnissen, die „Verdünnungsfl."; setzt man einem Teil derselben 0,1% Glykogen zu, mifst von dieser normalen Glykogenlösung beispielsweise Mengen von 0,006—0,0002 g Glykogen ab, ergänzt sie mittels der Verdünnungsfl. auf je 6 ccm u. versetzt mit je 2 ccm einer geeignet verd. Jodjodkaliumlsg., so besitzt man die erforderlichen Vergleichsobjekte für Organfll. von einem in jene Grenzen fallenden Glykogengehalt; man zieht 6 ccm der zu unter-

suchenden Organfl. ab, fügt 2 ccm der Jodlsg. hinzu und sucht für den auftretenden Farbenton den Platz in der Farbenskala der verschiedenen Normalmischungen. — Die Methode liefert hinlänglich genaue Resultate bei kleinen Glykogenmengen, für große Organe mit beträchtlichem Glykogengehalt ist sie nicht zu empfehlen.

II. Über den Glykogengehalt des Froschherzens unter verschiedenen Bedingungen. Um die Frage zu entscheiden, ob ein völlig glykogenfreies Herz noch längere Zeit eine annähernd normale Arbeit zu leisten im stande ist, versuchte Vf., den Herzmuskel seines Glykogens zu berauben, ohne dem Tier ein Weiterleben unmöglich zu machen; als Versuchsobjekt diente der Frosch, dessen Herz unter normalen Verhältnissen (vgl. S. 656) einen durchschnittlichen Glykogengehalt von 0,48% des Organgewichtes besitzt. Die Glykogenbestimmungen wurden nach der oben angegebenen kolorimetrischen Methode ausgeführt. Als einzig wirksames Mittel, das Herz des Frosches gänzlich glykogenfrei zu machen, erwies sich eine über längere Zeit ausgedehnte Strychninvergiftung; es zeigte sich, daſs der Herzmuskel, auch ohne Glykogen zu enthalten, längere Zeit jedenfalls annähernd normal thätig sein kann, u. zwar ist das offenbar der Fall während und dicht nach der Schluſsperiode einer mehrtägigen Strychnintetanie. — Als einmal ein Frosch, der durch wiederholte Einwirkung von Strychnin ziemlich schwach geworden war, nach achttägiger Ruhezeit, ohne Nahrung zu erhalten, getötet wurde, zeigte sich die auffallende Erscheinung, daſs das Herz desselben wieder 0,5% Glykogen enthielt, hiernach scheint die Möglichkeit vorzuliegen, daſs der Herzmuskel, nachdem er schon glykogenfrei gewesen, sich während der Ruhezeit in einem völlig glykogenlosen und hungernden Körper wieder seinen normalen Glykogengehalt zubereitet. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 525—35. 16/7. Breslau. Physiol. Inst.) Henle.

W. Fahrion, *Zur Kenntnis des Glutinpeptons.* Tierische Haut und Gelatine gehen beim Erwärmen mit alkoh. NaOH glatt in Lsg. (Chem.-Ztg. **19**. 1000; C. **95**. II. 227) unter B. von Glutinpepton (vergl. Paal & Schilling, Chem.-Ztg. **19**. 1487; C. **95**. II. 537), welches in der alkoh. NaOH in Form eines Salzes gelöst ist und nach Paal (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1084; C. **96**. I. 1279) eine Carboxylgruppe, daneben aber mindestens drei basische N-Atome enthält. Aus dieser Lsg. läſst sich Glutinpepton durch Neutralisation nicht niederschlagen. Bei einem Vers., die Verseifungszahl der tierischen Haut festzustellen, zeigte es sich, daſs mit der längeren Einw. der Lauge auch die Verseifungszahl fortwährend stieg. Gleiches war bei Gelatine der Fall und wird teilweise sicher durch Aufspaltung der groſsen Moleküle veranlaſst, dürfte daneben aber auch noch eine andere Ursache haben. Denn nach erfolgter Auflsg. des Hautpulvers in der alkoh. Lauge nimmt die Verseifungszahl schon beim Stehen in der Kälte zu, und zwar bei Luftzutritt ungleich rascher, als bei Luftabschluſs und in rein wss. Lsg. schneller, als in wss. alkoh. Lsg. Das Glutinpepton verhält sich somit gegen NaOH genau so, wie Vf. dies für die Phenole und Phenolcarbonsäuren (Z. f. angew. Ch. **15**. 1223; C. **1902**. I. 120) gezeigt hat. Da aber Glutinpepton nicht als ein Phenol aufgefaſst werden kann, andererseits aber Harnsäure ein ähnliches Verhalten zeigt, so glaubt Vf., daſs auch beim Glutinpepton die hohen Verseifungszahlen bei sehr langer Einw. der Lauge auf Imidgruppen mit benachbarten CO-Gruppen zurückzuführen sind.

Bei der Oxydation des Glutinpeptons in alkal. Lsg. durch $KMnO_4$ entsteht eine amorphe, sirupöse, in A. unl. M., welche aber ein in A. l. Chlorhydrat bildet. Daneben waren noch Buttersäure und in minimaler Menge Benzoesäure nachweisbar. Die Jodzahl ist auf W. und aschefreie Hautsubstanz berechnet 3,3—4,4, woraus wohl geschlossen werden darf, daſs die tierische Haut, bezw. das Glutinpepton Doppelbindungen in offenen Ketten nicht enthalten. (Chem.-Ztg. **26**. 675—77. 23/7.)

Woy.

C. Phisalix, *Vergleichende Untersuchung der Hämatolyse durch die Gifte beim Hund und Kaninchen.* (Vergl. Calmette, S. 292) Den Unterss. des Vf. zufolge werden die roten Blutkörperchen des Hundeblutes vom *Vipergift* viel leichter zerstört, als diejenigen des Kaninchenblutes. Dieser Unterschied beruht auf einer Verschiedenheit der Widerstandsfähigkeit der Blutkörperchen gegen das Gift, noch mehr aber auf einer Verschiedenheit der chemischen Zus. des Blutserums. Im Kaninchenblut sind die roten Blutkörperchen weit widerstandsfähiger, als die weißen, und das Serum enthält einen Überschuß an sehr wirksamem Antihämolysin. Im Hundeblut sind die roten Blutkörperchen weniger widerstandsfähig, als die weißen, und weit leichter zerstörbar, als diejenigen des Kaninchenblutes; im Serum des Hundeblutes herrscht der Sensibilisator vor. — Mit dem *Cobragift* verläuft die Hämatolyse der roten Blutkörperchen unter den gleichen Erscheinungen bedeutend rascher, als beim Vipergift. Während aber das Hundeblut durch das Vipergift nicht koaguliert wird, tritt beim Zusammenbringen desselben mit Cobragift innerhalb 15—20 Sekunden Lsg. der roten Blutkörperchen und Koagulierung des Blutes ein. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Gifte findet seine Erklärung in der Ggw. einer Oxydase, der *Echidnase*, im Vipergift. Diese Oxydase verwandelt das Hämoglobin rasch in Methämoglobin, während das Cobragift das Hämoglobin, innerhalb einiger Stunden wenigstens, nicht verändert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 257—59. [28/7.*].)

Düsterbehn.

Otto Cohnheim, *Weitere Mitteilungen über Eiweißresorption. Versuche an Oktopoden.* Hinsichtlich der Form, in welcher die aus dem eingeführten Eiweiß durch das Trypsin und Erepsin entstehenden Spaltungsprodd. in die Zirkulation gelangen, liegen drei Möglichkeiten vor: entweder treten die Spaltungsprodd. als solche ins Blut ein, oder sie werden in der Darmwand in Eiweiß zurückverwandelt, oder endlich sie erleiden eine andere noch unbekannte Umformung. Da die Entscheidung zwischen diesen drei Möglichkeiten am überlebenden Säugetierdarm nicht zu erhalten war, suchte Vf. sie am isolierten Oktopodendarm zu gewinnen. — Das proteolytische Ferment der Oktopoden„leber“ erzeugt dieselben Prodd., welche auch durch die Eiweißverdauung der Säugetiere geliefert werden: Pepton und krystallisierte Verbb., von welch' letzteren *Tyrosin*, *Leucin*, *Histidin*, *Arginin* u. *Lysin* identifiziert werden konnten. Im Blute der Oktopoden sind indessen auch in voller Verdauung weder diese, noch andere N-haltige Stoffe außer Eiweiß (Hämocyanin) nachzuweisen. Die Verhältnisse liegen also genau so, wie beim Säugetier. — Führt man nun mit dem Darme der Oktopoden Resorptionsversuche aus, indem man in denselben Pepton einführt und ihn in (mit Seewasser verdünntem) Oktopodenblut unter O_2-Durchleitung überlebend erhält, so gehen in die Außenflüssigkeit (das Blut) erhebliche Mengen N-haltiger Substanzen über, welche keine Biuretreaktion geben. Unter den letzteren konnten Leucin, Tyrosin, Lysin und Arginin mit Sicherheit nachgewiesen werden. Der Oktopodendarm resorbiert also eingeführtes Pepton nicht als solches, sondern in Form seiner krystallinischen Spaltungsprodd. In Anbetracht der großen Ähnlichkeit aller übrigen Verhältnisse dürfte wahrscheinlich das gleiche auch für die Wirbeltiere gelten. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 396—415. 17/6. [12/5.] Neapel. Physiol. Lab. d. zoolog. Station u. Heidelberg. Physiol. Inst.) Burian.

Otto Cohnheim, *Der Mechanismus der Darmresorption bei den Oktopoden.* NaJ, welches in den in seinem Blute schwimmenden Darm von Oktopoden (vergl. vorstehendes Ref.) eingeführt wird, ist nach einigen Stunden aus dem Darminhalte verschwunden und gänzlich in die Außenflüssigkeit (das Blut) übergetreten; dabei zeigt sich die Menge des Darminhaltes nicht wesentlich vermindert. Da der restlose Transport des NaJ selbstverständlich nicht durch osmotische Ausgleichsvorgänge bewirkt werden kann, liegt hier ein neuer Beweis für die aktive Beteiligung des Pro-

toplasmas an der Resorption vor. (Ztschr. physiol. Ch. 35. 416—18. 17/6. [12/5.] Neapel. Physiol. Lab. d. zoolog. Station.) BURIAN.

F. Kutscher u. J. Seemann, *Zur Kenntnis der Verdauungsvorgänge im Dünndarm II.* In ihrer ersten Mitteilung (Ztschr. physiol. Ch. 34. 528; C. 1902. I. 768) haben Vff. gezeigt, dafs im Darme aus eingeführtem Eiweifs krystallinische Spaltungsprodd. entstehen können, dafs diese Prodd. aber weder in der Darmwand, noch jenseits derselben nachweisbar sind, also irgend einer Umwandlung in der Darmwand unterliegen müssen. Vff. suchten deshalb, über den Verbleib der *krystallinischen Eiweifsspaltprodd.* Aufschlufs zu erhalten. Sie extrahierten Darmschleimhaut mit sd. W., fällten den Extrakt, der keine Biuretrk. gab, mit Phosphorwolframsäure und engten das (von der letzteren befreite) Filtrat ein. Es wurde ein nicht krystallisierender Sirup erhalten, welcher bei der Einw. sd. verd. H_2SO_4 reichlich Leucin lieferte. Es kommen also in der Darmwand Stoffe vor, die nicht Eiweifskörper sind, aber bei der Zers. durch S. Leucin abspalten, was für eine Kuppelung resorbierten Leucins mit anderen Substanzen in der Darmwand spricht.

Bei der *Selbstverdauung der Dünndarmschleimhaut* durch mehrwöchentliche Digestion mit Chlf.-W. entsteht eine Fl., welche *Ammoniak* enthält (Dest. mit $BaCO_3$), und aus welcher nach Beseitigung der *Huminstoffe* und Einengung *Leucin* u. *Tyrosin* auskrystallisieren. In der Mutterlauge dieser Substanzen lassen sich *Alloxurbasen*, geringe Mengen von *Histidin*, ferner *Thymin* und *Uracil*, *Asparaginsäure* u. *Lysin* nachweisen; Arginin fehlt. — Die tote Darmwand ist also einer Selbstverdauung fähig, welche derjenigen der Thymus ähnelt.

Vff. haben sich ferner mit der Frage beschäftigt, ob der Dünndarm ein *proteolytisches Enzym* produziert. Dies ist der Fall; der aus einer THIRY-VELLA-Fistel (beim Hunde) gewonnene Darmsaft enthielt ein Ferment, welches Fibrin schwach, Deuteroalbumosen stärker zersetzt (vergl. hierzu das nachstehende Ref.). Die Bedeutung dieses Fermentes (des *Erepsins*) für die normale Eiweifsverdauung halten Vff. — im Gegensatze zu der des Trypsins — für eine geringfügige; sie sehen die Aufgabe des Erepsins nur darin, die der Trypsinwirkung entgangenen Reste der Eiweifsstoffe vollkommen aufzuspalten. (Ztschr. physiol. Ch. 35. 432—58. 17/6. [23/5.] Marburg. Physiol. Inst. d. Univ.) BURIAN.

S. Salaskin, *Über das Vorkommen des Albumosen, resp. Pepton spaltenden Fermentes (Erepsin von Cohnheim) in reinem Darmsafte von Hunden.* COHNHEIM hat bekanntlich in Extrakten aus Dünndarmschleimhaut ein Ferment, das Erepsin, entdeckt, welches nicht natives Eiweifs, wohl aber Albumosen und Peptone unter B. krystallinischer Prodd. spaltet. Dies Ferment ist, wie Vf. zeigt, auch in reinem Darmsafte (von Hunden mit THIRY-VELLA-Fisteln) vorhanden. Wird der Darmsaft mehrere Stunden lang mit Amphopepton oder Deuteroalbumosen digeriert, so bildet sich in der Mischung *Leucin* und *Tyrosin*, und die Menge des nicht durch Phosphorwolframsäure fällbaren Stickstoffs nimmt zu. Die Wirkung des Darmsaftes ist indessen eine schwächere, als jene der Extrakte. Vf. bespricht schliefslich kritisch die Ergebnisse von KUTSCHER und SEEMANN, LOEWI und GLÄSSNER. (Ztschr. physiol. Ch. 35. 419—25. 17/6. [20/5.] St. Petersburg. Chem. Abteilg. des Inst. für exper. Medizin.) BURIAN.

Paul Jensen, *Über den Glykogenstoffwechsel des Herzens.* Den Ausgangspunkt der Unters. bildete die Frage, ob der Herzmuskel in seinem Stoffwechsel und vor allem in seinen Glykogenverhältnissen seinen energetischen Besonderheiten gegenüber den Skelettmuskeln entsprechende Eigentümlichkeiten darbiete. Zur Entscheidung dieser Frage wurde zunächst der normale Glykogengehalt des Herzens bei verschiedenen Tieren festgestellt und sodann das Herzglykogen von Hunden bestimmt, die

so lange gehungert hatten, daſs man einen möglichst vorgeschrittenen Schwund des Glykogens der Skelettmuskeln erwarten durfte; auch das Zwerchfell, die Beinmuskeln und die Leber der hungernden Tiere wurden untersucht. Die Bestimmung des Glykogens geschah in der Regel nach dem BRÜCKE-KÜLZ'schen Verf., in einigen Fällen nach einer neuen kolorimetrischen Methode (vgl. S. 653); getötet wurden die Tiere durch Eröffnung der Carotiden und die Herzen noch schlagend zur Analyse genommen. Die Verss. lehren, daſs der Glykogengehalt des Herzens noch normale Werte darbietet zu einer Zeit, wo derjenige der Beinmuskeln auf $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ der Norm gesunken ist, auch die Leber kann noch recht viel Glykogen enthalten, wenn die Beinmuskeln schon sehr arm an demselben geworden sind. Ob der arbeitende Herzmuskel stets Glykogen birgt, kann deshalb nicht mit Sicherheit bejaht werden, weil es sich zeigte, daſs auch ein völlig glykogenfreies Herz sich noch zu kontrahieren vermag; wohl aber besitzt der Herzmuskel die Eigentümlichkeit, noch beträchtliche Glykogenvorräte verfügbar zu halten unter Bedingungen, bei welchen der Skelettmuskel hierzu nicht mehr im stande ist; der letztere ist zwar im gutgenährten Tiere reicher an Glykogen als das Herz, büſst aber bei unzureichender Ernährung dasselbe viel rascher ein als das Herz. Auf welche Weise der Herzmuskel sich seine Glykogenvorräte bewahrt, dürfte sich zur Zeit kaum entscheiden lassen; jedenfalls aber muſs man dem Herzmuskel die Fähigkeit zuschreiben, selbst aus einem sehr nahrungsstoffarmen Blut das zur Instandhaltung seiner lebendigen Substanz erforderliche Assimilierungsmaterial in genügender Menge aufzusammeln. (Ztschr. physiol. Ch. 35. 514—24. 16/7. Breslau. Physiol. Inst.) HENLE.

E. Salkowski, *Über das Verhalten in den Magen eingeführter Harnsäure im Organismus.* Veranlaſst durch die Arbeit von SOETBEER u. IBRAHIM (Ztschr. physiol. Ch. 35. 1; C. 1902. I. 1021), die auf Grund von Verss. am Menschen unter Anwendung von in KOH oder NaOH gelöster Harnsäure zu dem Schluſs kommen, daſs per os eingeführte Harnsäure zum gröſsten Teil nicht resorbiert wird, macht Vf. Mitteilung von einigen an Hunden und Kaninchen ausgeführten Unterss., die allerdings nicht mit Harnsäurelsg., sondern mit Harnsäure selbst angestellt wurden und zu einem wesentlich anderen Resultat geführt haben. In dem im Laufe der Beobachtungsperiode ausgeschiedenen Harn wurde der Gesamtschwefel, der Gesamtstickstoff und der Harnstoff bestimmt, letzteres geschah einmal direkt, durch Ausfällen mit HNO_3 und Titrieren mit Ag-Lsg., und ein zweites Mal indirekt mit Hilfe der vom Vf. erweiterten BUNSEN'schen Methode; die Erweiterung besteht darin, daſs nicht nur die CO-Gruppe des Harnstoffs als CO_2, sondern auch die NH_2-Gruppen als NH_3 bestimmt werden, und daſs ferner die Alkaleszenz des Harnbarytfiltrats vor und nach dem Erhitzen festgestellt wird; eine erhebliche Abnahme der Alkaleszenz läſst auf die Ggw. von Allantoin im Harn schlieſsen, das beim Kochen mit Alkalien Essigsäure und Oxalsäure liefert. Bei einem am Kaninchen ausgeführten Versuch wurde auſserdem noch die im Harn unverändert wieder ausgeschiedene Harnsäure nach der Silbermethode bestimmt. Es ergab sich, daſs per os eingeführte Harnsäure beim Hunde zu einem wechselnden Bruchteil resorbiert wird; ein erheblicher Teil geht in Allantoin, ein anderer in Harnstoff über. In einem Vers., bei welchem die tägliche Dosis 6 g betrug, konnten 47,7 %, in einem zweiten, bei welchem die Dosis auf 14 g gesteigert wurde, 20,3 % der eingeführten Menge als resorbiert nachgewiesen werden; die Quantität der resorbierten Harnsäure war demnach von der eingeführten Menge unabhängig. Die Verss. am Kaninchen führen zu folgenden Schlüssen: Per os eingeführte Harnsäure wird bei Kaninchen gröſstenteils resorbiert; sie geht, ohne eine Stoffwechselstörung zu bewirken u. ohne Symptome zu verursachen, zum ganz überwiegenden Teil in Harnstoff über, ein kleiner Teil wird unverändert ausgeschieden,

ein kleiner Teil vielleicht in Allantoin umgewandelt. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 495 bis 513. 16/7. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Y. Grevillius, *Keimapparat zur Erhaltung konstanter Feuchtigkeit im Keimbett während einer beliebig langen Zeit.* Das Keimbett befindet sich in einer Zinkblechschale, die in horizontaler Lage auf einem Wagebalken ruht. Die Wasserzufuhr wird durch einen über dem Keimbett angebrachten, aus Metall gefertigten Behälter besorgt. In der Bodenmitte des Behälters ist eine konische Öffnung, die durch einen kegelförmigen, nach unten herausragenden Stöpsel dicht verschlossen wird. Nach Zugabe einer bestimmten Wassermenge zum Keimbett und nach Einstellung der Wage in die geeignete Lage durch Verschiebung und Feststellung des Laufgewichtes wird der Wasserbehälter in einer solchen Höhe eingestellt, daſs der Kegel die Oberfläche des Keimbettes berührt. Nach einer geringen Verdunstung des W. hebt sich der Wagearm mit der Zinkblechschale, drückt den Kegel nach oben und gestattet dadurch den Austritt einer angemessenen Wassermenge. Die Schale sinkt zum anfänglichen Niveau zurück, und die Öffnung am Boden schlieſst sich wieder. Der App. ist durch MAX KAEHLER u. MARTINI, Berlin W. zu beziehen. (Chem.-Ztg. **26**. 680. 23/7. Kempen a. Rh.) WOY.

E. Salkowski, *Über den Begriff des Trypsins.* Im Gegensatz zu KUTSCHER, der als charakteristisch für das Trypsin oder trypsinartig wirkende Enzyme die B. von Hexonbasen ansieht, hat Vf. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 159; C. **1902**. I. 437) als tryptische oder trypsinähnliche Enzyme ganz allgemein solche Enzyme definiert, die nachweislich das Eiweiſsmolekül zertrümmern, gleichgültig, ob hierbei eine B. von Hexonbasen erwiesen sei oder nicht; eine Definition, die KUTSCHER (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 519; C. **1902**. I. 769) durch den Hinweis darauf als falsch erwiesen zu haben glaubt, daſs sie auch auf das Pepsin „haarscharf" stimme, welches gleichfalls zertrümmernd auf das Eiweiſsmolekül einwirke. Dem gegenüber ist festzustellen, daſs allerdings mit Auszügen von Magenschleimhaut oder gar zerkleinertem Schweinemagen tryptische Wirkungen zu erzielen sind, ein Beweis für deren Abhängigkeit vom Pepsin aber bisher nicht erbracht ist. Im übrigen handelt es sich bei der Streitfrage zwischen KUTSCHER u. dem Vf. in der Hauptsache darum, ob dem Nachweis der Hexonbasen eine gröſsere Beweiskraft für die Annahme der Zertrümmerung des Eiweiſsmoleküls zukommt als dem Nachweis der Monamidosäuren, speziell des Leucins und Tyrosins; da nun eine Abspaltung von Leucin u. Tyrosin aus dem Eiweiſs ohne Zertrümmerung des Moleküls nicht wohl denkbar ist, so kann Vf. dem Nachweis der Hexonbasen einen besonderen Wert für die Feststellung von Trypsinwirkung nicht beimessen. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 545—49. 16/7.) HENLE.

C. Delezenne, *Die mikrobischen Kinasen. Ihre Wirkung auf das Verdauungsvermögen des Pankreassaftes gegenüber Eiweiſs.* Vor kurzem haben DELEZENNE u. FROUIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1526) gezeigt, daſs der Pankreassaft des WIRSUNG'schen Kanales kein eigenes Verdauungsvermögen Eiweiſs gegenüber besitzt, dieses aber durch Zusatz einer geringen Menge Darmsaft erhält. Das gleiche Resultat wird erhalten, wenn man in diesem Saft spontane Kulturen entstehen läſst oder bestimmte Mikroben in demselben aussät. Die so erzeugte Aktivität des Pankreassaftes ist indessen nicht den Mikroben direkt, sondern den von diesen ausgeschiedenen l., in ihrer Wirkung der Enterokinase gleichenden Fermenten zuzuschreiben, denn die Prodd. der auf einem anderen Nährboden kultivierten Mikroben sind stets un-

fähig, in derselben Zeit ein gleichgroßes Stück Eiweiß zu verdauen. Eine derartige Wirkung äußert z. B. der Bacillus subtilis, Bacillus mesentericus vulgatus, der FINKLER-PRIOR'sche Vibrio, die FLÜGGE'sche peptonisierende Mikrobe Nr. 7 und mehrere Bacillen u. Mikrokokken, die auf dem Pankreassaft sich spontan entwickelt hatten. — Eine ähnliche kinatische Wirkung besitzen einige Toxine und Schlangengifte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 252—55. [28/7.*].) DÜSTERBEHN.

J. M. Guillon, *Über die Möglichkeit, den Mehltau und das Oïdium des Weinstockes durch eine einzige flüssige Behandlung zu bekämpfen.* Die getrennte Behandlung des Weinstockes mit Kupfersulfat und S läßt sich zu einer einzigen Operation vereinigen, wenn man den S mit der Kupfersulfatlsg. mischt. Es geschieht dies in der Weise, daß man den frisch gepulverten S zuvor mit dem Kalk zusammenknetet, bezw. mit der Soda, dem Ammoncarbonat oder der Pottasche, event. unter Zusatz von etwas Kolophonium, zusammenreibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 261 bis 262. [28/7.*].) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

Auguste Lumière, Louis Lumière u. J. Chevrottier, *Pharmakodynamische Eigenschaften einiger aromatischer Semicarbazide.* Die aromatischen Semicarbazide, $R\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (R bedeutet ein einwertiges, aromatisches Radikal), besitzen sehr interessante, antipyretische Eigenschaften. Untersucht wurden das *Phenyl-, Bromphenyl-, Methoxyphenyl-, Äthoxyphenyl-* u. *m-Benzaminosemicarbazid*, und zwar auf ihre Giftigkeit, ihre Wirkung auf die Atmung, Zirkulation, Wärmeerzeugung u. Ernährung und auf ihre antivegetativen und antiseptischen Eigenschaften. Es ergab sich, daß die außerordentliche Giftigkeit der Hydrazine durch die Einführung der $-CO\cdot NH_2$-Gruppe in die endständige Amidogruppe des Hydrazins ganz beträchtlich verringert worden ist, und daß bei der Darreichung der Semicarbazide (subkutan, intravenös oder per os) die Temperatur des Fiebers konstant herabgesetzt wurde, ohne daß üble Nebenwirkungen auftraten. Vff. haben diese durch die Konstitution $R\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ charakterisierten Antipyretika mit dem Namen *Cryogenine* belegt. — Das m-Benzaminosemicarbazid ist wegen seiner Beständigkeit, Löslichkeit und leichten Darstellbarkeit das wertvollste. Antiseptische Eigenschaften scheint es nur in unbedeutendem Maße zu besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 187 bis 188. [21/7.*].) DÜSTERBEHN.

Ad. Engelbrecht, *Gallogen, ein neues Darmadstringens.* Unter dem Namen *Gallogen* wird die von der Chem. Fabrik Dr. ADOLF HEINEMANN in Eberswalde (vgl. DRP. Nr. 123128; C. **1901**. II. 518) dargestellte *Ellagsäure* als Darmadstringens in den Handel gebracht. (Pharm. Ztg. **47**. 580. 23/7. Eberswalde.) DÜSTERBEHN.

B. Fischer u. G. Fendler, *Das Antimorphin Fromme.* Die Unters. des Antimorphins Fromme (S. 229) — eine bräunliche, etwas trübe Fl. von weinigem Geruch u. stark bitterem Geschmack, der D^{15}. 1,0060, sowie 5,2 % Extrakt- u. 0,07 % Aschegehalt — ergab, daß es keine nachweisbaren Mengen mydriatisch wirkender Alkaloide und kein Chinin enthält, dagegen wurde Salicysäure, eine aus der mit NaOH alkal. gemachten Fl. durch Ä. ausschüttelbare, coniinähnlich riechende Base und ein mit *Morphin* identisches Alkaloid abgeschieden. Aus 50 ccm des Antimorphins — eine Flasche von 60 ccm Inhalt kostet 18 Mark — wurden 0,396 g freie Morphinbase erhalten, eine Menge, die etwa 1 % Morphinchlorhydrat entspricht. (In der l. c. angegebenen Zus. des Antimorphins ist Tct. Dogwoodin. succ. irubr. americ. in Dogwoodin. succin. americ., also in bernsteinsaures Dogwoodin zu verbessern.) (Chem.-Ztg. **26**. 694—95. 26/7. Chem. Untersuchungsamt d. Stadt Breslau.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Cuprum citricum*, $Cu_2C_6H_4O_7 \cdot 2{,}5H_2O$, hat F. v. ARLT neben dem Silbercitrat (Itrol) mit Vorteil in der Augenheilkunde (bei Trachom) angewendet. — *Haemotrophinum neurotonicum* nennt C. FR. HAUSMANN, St. Gallen, das Hämotrophin (C. 97. II. 50) mit Zusatz von glycerophosphorsauren Salzen. Außerdem werden dargestellt Haemotrophinum arseniatum, ferratum, guajacolatum und jodatum. — *Haloform* wird ein Formaldehydmentholpräparat genannt, welches ähnlich dem Forman bei Schnupfen Anwendung finden soll. — *Hypnopyrin* soll ein Chlorderivat des Chinins sein, ist aber wahrscheinlich nur ein Gemisch von nicht näher bezeichneten Chininsalzen. — *Jodmilch* ist eine mit organischen Jodverbb. angereicherte Milch, die M. FLAMINI an Stelle der üblichen Jodpräparate therapeutisch zu verwenden denkt, und die durch längere Zeit hindurch fortgesetzte intramuskuläre Injektionen 5%iger öliger Jodlsgg. erzielt wird. — *Carbollysoform*, nach den Angaben von ELSNER von der Lysoformgesellschaft hergestellt, besteht aus $66^2/_3$% Lysoform und $33^1/_3$% roher Carbolsäure. — *Oxygenogenzahnwatte*, von Apotheker L. PINK in Berlin NO, enthält ein leicht O abspaltendes Salz und wird zur Erzielung der O-Entw. vor dem Gebrauch in Essig gelegt, bis die als Indikator dienende rote Farbe verschwunden ist. — *Savonalpräparate* der Firma JÜNGER & GEBHARDT, Berlin S, sind Salbenseifenpräparate, deren Grundlage das von J. G. MÜLLER vorgeschlagene *Savonal*, ein mit reiner Ölsäure neutralisierter, durch Abdampfen des A. zu einer salbenartigen M. eingedickter Olivenöl-Kaliseifenspiritus, ist. *Thiosavonal* ist eine durch direktes Verseifen eines mit S gesättigten Fettes gewonnene, 5% S enthaltende, weiche, resp. fl., wasserl. Kaliseife. — *Ferroleum*, eine Spezialität der Ferroleum-Company in London W.C., ist eine haltbare Emulsion, welche 50% Phosphorleberthran und als weiteren Bestandteil Ferrum phosphoricum enthält. — *Potolinpräparate* der Firma „Potolia, erste Fabrik von Potolinen und medizinischen Spezialitäten" in Velten bei Berlin (Inhaber ein Arzt Dr. NEUMANN), stellen Präparate vor, deren Zus. noch durchaus dunkel ist. Sie sollen einen *Potolinum purum* genannten Stoff enthalten. — *Valerianaessenz (Spiritus valerianae compositus)* der Firma R. KALLE & Co. in Berlin SW ist im wesentlichen ein konz. Destillat aus Rad. valerianae und Fol. menthae pip. und soll als Ersatz für frische Baldrian- und Pfefferminzaufgüsse dienen. — *Viro* ist ein von der „Viro"-Gesellschaft für Hygiene und Antisepsis, G. m. b. H. in Berlin, hergestelltes kombiniertes Prophylaktikum gegen Tripper und Lues, eine 20% Protargol enthaltende Glyceringelatine und ein 5% Lysoform enthaltender Seifencrême, das in 2 Zinntuben gefüllt ist. — *Arsenhaltige Hefe* wird von Dr. G. FRANK und Dr. B. LAQUER in Wiesbaden nach patentiertem Verf. (DRP. Nr. 133269) durch Züchten von Hefe auf arsenhaltiger Bierwürze gewonnen, wobei der Nährflüssigkeit zur Erzielung einer an As besonders reichen Hefe steigende Mengen von Na_3AsO_3 zugesetzt werden. Gelbgrünliches, in W., A. und Ä. unl. Pulver, dessen As-Gehalt von der Anzahl der Gärungen abhängt und bis auf 0,3% steigen kann. (Pharm. Zeitung 47. 588—89. 600. 609. 26/7. 30/7. 2/8.) DÜSTERBEHN.

A. Wangerin, *Über eine Identitätsreaktion des Apomorphins.* Eine Lsg. von je 0,3 g Uranacetat und Natriumacetat in 100 ccm W. ruft in einer Morphinlsg. eine hyacinthrote bis orangegelbe Farbe, in einer Apomorphinlsg. dagegen einen braunen Nd. hervor, der durch verd. SS. unter Entfärbung wieder gel. wird und auf Zusatz von Alkali in der farblosen Lsg. von neuem erscheint. Da die Toxine u. die meisten anderen Alkaloide mit der Uranlsg. nicht, Morphin und Oxymorphin aber in anderer Weise reagieren, so läßt sich die obige Rk. zur Identifizierung des Apomorphins verwenden. (Pharm. Zeitung 47. 588. 26/7. Halle. Chem. Institut der Universität.) DÜSTERBEHN.

A. Wangerin, *Über den Helch'schen Pilocarpinnachweis und über Apomorphin*

reaktionen. Die kürzlich (S. 146) von HELCH für das Pilocarpin angegebene Identitätsrk. tritt nach den Beobachtungen des Vf.'s auch beim Apomorphin ein. Die beiden Farbenrkk. unterscheiden sich etwas durch den Farbenton des Bzl. (beim Pilocarpin mehr blauviolett, beim Apomorphin mehr rotviolett), ferner durch die Farbe der wss. Schicht (beim Pilocarpin fast farblos, beim Apomorphin erst purpurrot, dann braunrot und schliefslich braungrün) und endlich dadurch, dafs die Intensität der Färbung beim Apomorphin mit der Zeit zunimmt, beim Pilocarpin aber nicht. Die Lsgg. des Apomorphins werden ohne weiteren Zusatz schon beim Stehen an der Luft derart verändert, dafs sie alsbald Bzl. mehr oder weniger intensiv violett färben. Bei Ggw. von Oxydationsmitteln tritt die Violettfärbung momentan ein. Löst man z. B. 0,01 g Apomorphin in 1 ccm W., setzt 4 Tropfen einer 0,3% igen $K_2Cr_2O_7$-Lsg. zu und schüttelt mit Bzl., so färbt sich dieses sofort intensiv violett. Anstatt W. kann man zum Auflösen des Apomorphins auch 1—2 ccm 15%ig. Kalilauge nehmen, während zwei oder mehrere Kubikzentimeter verd. HCl die Rk. verhindern. Ein Zusatz von einigen Kubikzentimetern Methyl-, Äthylalkohol, Glycerin, oder Aceton beeinträchtigt die Rk. nicht. Das Bzl. kann durch Toluol, Xylol, Chlf., CS_2, CCl_4 und Ä., nicht aber durch PAe. ersetzt werden, dagegen wird Amylalkohol rein indigoblau gefärbt, ebenso Propylalkohol nach dem Aussalzen der Fl. mit NaCl. — Beim Pilocarpin tritt die HELCH'sche Rk. nur bei gleichzeitiger Ggw. von H_2O_2 und $K_2Cr_2O_7$ ein, und zwar geht das Oxydationsprod. sowohl in Bzl. wie in Amylalkohol mit rotvioletter Farbe über. (Pharm.-Ztg. **47**. 599. 30/7. Halle. Pharm.-chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

G. Fendler, *Zusammensetzung des Mikrosols.* Nach der vom Vf. ausgeführten Unters. ist das Mikrosol, eine spangrüne, ziemlich stark nach SO_2 riechende, sauer reagierende, wasserl. Paste, ein Gemisch aus etwa 10% phenolschwefelsaurem Cu, 75% rohem $CuSO_4$, etwas freier H_2SO_4 (2,3% im vorliegenden Fall) und W. (Differenz) und kann wie folgt nachgebildet werden. Man erhitzt 5 Teile rohe, 60 bis 80%ig. Carbolsäure so lange mit 6 Teilen roher, konz. H_2SO_4 auf 120—150°, bis eine Probe sich mit W. klar mischt, und ein intensiver SO_2-Geruch sich bemerkbar macht, löst das Reaktionsprod. nach dem Erkalten in 10 Teilen W., sättigt die Lsg. mit Kupfercarbonat, filtriert und mischt das Filtrat, ev. unter Zusatz von etwas W. mit 75 Teilen gepulvertem, rohem, krystallwasserhaltigem $CuSO_4$. — Zum Schlufs macht Vf. darauf aufmerksam, dafs die Eisenchloridrk. auf Phenole durch die Ggw. von $CuSO_4$ fast völlig verhindert wird. (Pharm.-Ztg. **47**. 599. 30/7. Chem. Untersuchungsamt der Stadt Breslau.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. H. van't Hoff und **G. Bruni**, *Künstliche Darstellung von Pinnoit.* Bei der künstlichen Darst. natürlich vorkommender *Borate* sind Schwierigkeiten zu erwarten, da, wie sich gezeigt hat, die Einstellung der gesuchten Gleichgewichte mit zunehmender Basizität der S. (wie mit zunehmender Wertigkeit des Metalls) immer langsamer erfolgt. Bei den Bemühungen, *Boracit*, $6MgO \cdot 8B_2O_3 \cdot MgCl_2$, herzustellen, der unter den in Salzlagern herrschenden Bedingungen natürlicher B. noch nicht erhalten worden ist, ist es den Vff. gelungen, ein Umwandlungsprod. des Boracits, den auch noch nicht künstlich hergestellten Pinnoit, $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$, zu erhalten. Direktes Zusammenbringen von Borsäure und Magnesia ergab auch bei Überschufs der Mg-Verb. nicht Pinnoit, sondern ein saures Salz $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$; dagegen führte folgendes Verf. zum Ziele: Äquimolekulare Mengen $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (53 g in 50 g W.) und Borax (100 g in 450 g W.) wurden in der Wärme zusammengebracht, wobei

sich sofort die *Verbindung* von WÖHLER, $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 8H_2O$, ausschied. Bei langsamem Einengen des Filtrats auf dem Wasserbad wurde ein kleinkrystallinisches zweites Borat, $3MgO \cdot 4B_2O_3 \cdot 11H_2O$, erhalten, das mit der *Verbindung* von LAURENT, $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$, nahe übereinstimmt. Diese Verb. wurde mit einer konz. Lsg. von Magnesiumchlorid (gleiche Teile Hexahydrat und W.) nach Zusatz einer Spur von Pinnoit auf dem Wasserbad erwärmt; nach zwei Tagen hatte sich die M. in feine Nadeln von Pinnoit umgewandelt. Einfacher erhält man die Verb., wenn man zu der oben angegebenen Mischung von $MgCl_2$- und Boraxlsg. sofort noch 70 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ zufügt und einen Teil des W. (60 g) verdampfen läfst; nach Impfung mit einem Pinnoitkrystall vollzieht sich in geschlossenem Gefäfs bei Erwärmung auf dem Wasserbad innerhalb 5 Tagen die Umwandlung in gut krystallinischen Pinnoit. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1902**. 805—7. [10/7.*].) MITTASCH.

C. Rimatori, *Der Prehnit und andere Zeolithe in den Granuliten von Cala Francese* (Insel della Maddalena-Sardinien). Auch die weiteren Unterss. über die *Chabasite* von Sardinien bestätigten die vom Vf. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. II. 146; C. **1900**. II. 814) beobachtete grofse Analogie zwischen den Granuliten von Maddalena und von Striegau in Schlesien; Fluor liefs sich allerdings in ersteren nicht nachweisen. Zudem konnte Vf. die Angaben von RIVA („Die Feldspäte vom Granit von Cala Francese und einige dieselben begleitenden Mineralien", Mailand 1901) über die Ggw. von *Stilbit* und *Laumontit* bestätigen, ferner eine zweite Varietät *Stilbit*, zwei Varietäten *Prehnit*, eine grünliche und eine in geringeren Mengen vorhandene fast weifse Form, sowie schliefslich noch den auf der Insel Sardinien bisher unbekannten *Scolecit* nachweisen, so dafs also in den Granuliten von Cala Francese bisher 5 Mineralien, aus der Gruppe der *Zeolithe* (Prehnit dazu gerechnet) aufgefunden worden sind. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. I. 542—47. [15/6.*] Cagliari. Mineralog. u. geolog. Univ.-Museum.) ROTH.

G. de Angelis d'Ossat, *Bemerkungen über einige Mineralien aus Casal di Pari.* (Gemeinde Campagnatico, Provinz Grosseto.) Das seit alten Zeiten bekannte Mineralvorkommen von Casal di Pari weist hauptsächlich *Antimon*, *Blei* und *Quecksilber* auf. Der *Stibin* von Selva bei Casal di Pari zeichnet sich durch Abwesenheit von As und Pb aus; neben ihm wurden beobachtet: *Cervantit*, *Stibiconit* oder *Antimonocker*, *Schwefel*, *Pyrit*, *Hämatit*, *Gips* und *Quarz*. Das zweite V. in San Antonio und Val d'Aspra bei Casal di Pari weist auf: *Bleiglanz*, *Zinnober*, *Pyrit*, *Chalkopyrit*, *Fluorit*, *Quarz*, *Limonit*, *Azurrit*, *Malachit*, *Calcit* und *Gips*, während das dritte, genannt Miniera di Casale bei Casal di Pari, aus *Quarz*, *Pyrit*, *Schwefel* und *Zinnober* besteht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. I. 548—55. [15/6.*].) ROTH.

A. Lacroix, *Grandidierit, ein neues Mineral* (vorläufige Mitteilung). Das Mineral bildet mit Quarz vergesellschaftet bei Andrahomana an der Küste von Madagaskar grünlichblaue Massen in Pegmatitgängen, welche im Granit aufsetzen. Es besitzt zwei auf einander senkrecht stehende Spaltbarkeiten, ist nach seinem optischen Verhalten rhombisch u. aufserordentlich stark pleochroitisch. Nach den chemischen Vorprüfungen ist es ein basisches Silikoaluminat von Fe, Mg und Ca mit etwa 2% Alkalien. Es ist unschmelzbar, wird von SS. nicht angegriffen und besitzt D. 2,99. (Bull. Soc. franç. Minéral. **25**. 85—86.) HAZARD.

G. Friedel, *Anthophyllit.* Das bei Saint-Germain-l'Herm aus einem im Granit aufsetzenden Ganggestein herrührende Mineral ist mit maschigem Antigorit u. Talk vergesellschaftet und mit Kalkspat, Opal und Eisenoxyd überzogen. Die chemische

Analyse des durch Auflösung, bezw. Trennung mittels schwerer Fll. gereinigten Anthophyllits ergab:

H_2O bei dunkler,	H_2O bei heller Rotglut	SiO_2	FeO	MgO	Al_2O_3	CaO	Summe
0,68	2,75	58,38	8,37	28,82	0,10	0,61	99,71.

$D^{12,5}$. 3,034. Die Krystalle bilden zierliche Stäbchen, haben aber keine spiegelnden Flächen. Durch Druck zerfallen sie infolge von cylindrischer oder linearer Spaltbarkeit in der Längsrichtung zu cylindrischen Nädelchen. Nach (110) u. (010) herrscht keine gute Spaltbarkeit. Die erst erwähnte Spaltbarkeit, welche Vf. auch am Anthophyllit anderer Fundpunkte beobachtete, wird von ihm als „cylindrischer Bruch" bezeichnet und ist der faserigen Spaltbarkeit des Gipses sehr ähnlich. (Bull. Soc. franç. Minéral. **25**. 102—10.) HAZARD.

O. C. Farrington, *Einwirkung von Kupfersulfat auf Eisenmeteoriten.* 1852 entdeckte WÖHLER, dafs manche Meteoreisen, sei Struktur und Ni-Gehalt wie sie wollen, sich Lsgg. von neutralem Cu-Sulfat gegenüber passiv verhalten, insbesondere aus solchen kein Cu ausfällen. Die von WÖHLER aufgestellte Liste wurde durch spätere Unterss. teils verkleinert, teils aber auch erweitert. Vf. konnte an einem Dutzend als passiv geltender Eisen Nachprüfungen anstellen und erhielt bei Benutzung von 200 Sulfat auf 1000 W. von 18° innerhalb von einer bis 5 Min. überall deutliche Ndd. Nur Knoxville machte eine Ausnahme, indem der Nd. sich bald nach 4 Min. zeigte, bald aber auch 12—15 Min. auf sich warten liefs. Auf der frisch angefeilten Oberfläche eines reinen Nickelwürfels bildete sich ein deutlicher Nd. unter den nämlichen Bedingungen erst nach mehr als 30 Min., und Josephinit wies selbst nach 24-stündigem Stehen keinen Nd. auf. Abgesehen von Knoxville und dem Josephinit entsprach die Bildungszeit des Nd. etwa dem Ni-Gehalt der Eisen, so dafs die Rk. wohl zur Unterscheidung meteorischen und terrestrischen Eisens dienen kann. Durch Neutralisieren der Sulfatlsg. wird die B. des Nd. nicht beeinflufst, ebenso erwies sich die Konzentration ohne Einflufs, dagegen verzögert die Herabsetzung der Temperatur die B. des Nd. erheblich, während erhöhte Temperatur so beschleunigend wirkte, dafs selbst Josephinit bei 63° in 20 Min. Cu ausschied. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **14**. 38—42.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Paul Hasse, *Zur Berechnung des spezifischen Gewichtes von Mischungen.* Vf. kritisiert die Ausführungen SCHMATOLLA's (S. 472), wobei er bestreitet, dafs die von diesem Autor aufgestellte Formel eine vereinfachte sei, und klarlegt, dafs sich die auf Gewichtsmengen umgerechnete SCHMATOLLA'sche Formel in nichts von der allgemein bekannten unterscheidet. Er zeigt schliefslich, wie die Formel für die Praxis (unter Verzicht auf die Allgemeinheit der Resultate) zu vereinfachen sei und stellt für eine Reihe von Fll. eine Verdünnungstafel auf, die angiebt, mit wieviel W. 1 kg Fl. von der D. s zu verdünnen ist, um die vom D.A.B. geforderte D. zu erhalten. (Apoth.-Ztg. **17**. 521—22. 30/7. Berlin.) DÜSTERBEHN.

Em. Senft, *Zum mikrochemischen Nachweise des Zuckers.* Vf. schlägt die Osazonprobe in folgender Form vor: Man mischt auf dem Objektträger je einen Tropfen einer 10%ig. Glycerinlsg. von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat, legt die Schnitte des zu untersuchenden Objektes hinein, bedeckt dieselben mit dem Deckgläschen und erwärmt die Präparate $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade. Bei Ggw. von Zucker färben sich schon während des Erwärmens Schnitte und Fl. gelb, und beim Abkühlen erscheinen schöne Garben oder Büschel von Phenylglucosazon. Das

Erwärmen der Präparate ist nicht unbedingt erforderlich, es beschleunigt lediglich die B. des Osazons, das im anderen Fall gewöhnlich schon in einigen Stunden in Form von intensiv gelb gefärbten Sphäriten zu krystallisieren beginnt. (Pharm. Post 35. 425—26. 20/7. Lab. d. k. k. Militär-Sanitätskomitees.) DÜSTERBEHN.

George T. Dougherty, *Beiträge zur Eisenanalyse.* Alle Bestimmungen des *Schwefels* in Eisen, welche auf der Entw. von H_2S beruhen, geben bekanntlich zu niedrige Resultate, und zwar um 0,005—0,025%. Die vielfach angewendete Korrektur von 0,01—0,02% ist sehr mifslich. WALTERS u. MILLER haben vorgeschlagen, die Eisenspäne zuvor in Leuchtgas oder einem nicht oxydierenden Gasstrom zu erhitzen, da alsdann richtige Ergebnisse erhalten werden. Nach Vf.'s Verss. kann dieses Verf. noch vereinfacht werden, indem man die Späne direkt über einen Bunsenbrenner im Porzellantiegel erhitzt und zur Abhaltung reduzierender Gase einfach ein Stückchen Filterpapier auf die Spanoberfläche legt. Zur nachherigen Lsg. verwendet Vf. für 5 g Späne 50 ccm Salzsäure 1 : 1, absorbiert H_2S durch 17 ccm KOH (350 g des MERCK'schen reinen Ätzkali zu 2 l) in einem WILL-VARRENTRAPP'schen Rohr, verd. dann auf 400 ccm, säuert durch 20 ccm konz. HCl an und titriert mit Jodlsg. Bei einem blinden Vers. werden durch die Fll. 0,1—0,35 ccm Jodlsg. (17,715 g Jod + 30 g KJ : 5 l) verbraucht, welche abzuziehen sind. Oder H_2S wird in der Vorlage durch Bromw. oxydiert und gewichtsanalytisch bestimmt. Nach diesem vorherigen Glühen wurden, wie die Beleganalysen zeigen, nunmehr ganz richtige Zahlen auch durch die H_2S-Methode erhalten.

Zur Bestimmung des *Graphits* durch direkte Wägung löst Vf. 1 g in 60 g Salpetersäure D. 1,13, hält nach etwa 30 Minuten 5 Min. lang im Sieden und filtriert durch einen Goochtiegel, der als Filterschicht eine Scheibe von bei 115° getrocknetem Filterpapier enthält. Gewaschen wird einmal mit verd. Salpetersäure, dreimal mit h. W., zweimal mit 10—15%iger KOH, dreimal mit h. W., zweimal mit verd. HCl, dreimal mit h. W., einmal mit A. und PAe. Man trocknet bei 115—120°, wägt, verascht und wägt abermals. Die Gewichtsdifferenz ergiebt mit 0,96 multipliziert Graphit. Das Waschen mit KOH ist für die Methode wesentlich. Behandlung mit HF giebt schlechte Resultate. Filterpapier ist in diesem Falle dem Asbest zur B. der Filterschicht vorzuziehen.

In fein zerkleinert aufbewahrten Standardproben zeigt sich eine gleichmäßige Abnahme des Graphitgehaltes, sobald man nicht, wie SHIMER empfohlen hat, die Probe unter A. aufhebt. Der Verlust wird vermutlich dadurch verursacht, dafs bei öfterem Öffnen des Aufbewahrungsgefäfses der leichte Graphit sich entmischt und verstaubt. Nachdem drei Viertel einer vorhandenen Probe verbraucht waren, betrug der Graphitgehalt statt 3,11 nur noch 2,12%, bei einer anderen Probe statt 2,80 nur noch 2,16%.

Zur *Regenerierung gebrauchter Kupferlösungen* zur Kohlenstoffbestimmung kocht Vf. 400 g der gebrauchten Kaliumkupferchloridlsg. mit 7 g Kaliumchlorat und 40 g konz. HCl 5—10 Minuten lang. Die filtrierte Lsg. ist für eine neue Bestimmung bereit. Nach 5—6maliger Regenerierung mufs die Lsg. wegen Salzanhäufung fortgethan werden.

Das *Mangan* bestimmt Vf. nach einem abgeänderten VOLHARD'schen Verf. Er löst 1 g Gufseisen in 20 ccm Salpetersäure D. 1,13, Stahl in 15 ccm Salpetersäure D. 1,20, versetzt die in einen 300 oder 400 ccm Kolben übergespülte Lsg. mit Zinkoxyd in geringem Überschufs, füllt zur Marke, schüttelt kräftig, läfst absitzen, dekantiert die nur leicht milchig getrübte Fl. in einen 150 oder 200 ccm Kolben ab und titriert diese Menge in üblicher Weise mit $KMnO_4$-Lsg. (3,9 g : 2 l) 1 ccm = 0,0010 g Mn. Die verbrauchten Kubikzentimeter × 0,2 geben % Mn. Die Permanganatlsg. kann auf gleiche Weise gegen Eisen bekannten Mangangehaltes ein-

gestellt werden. Hat man übertitriert, so kann man die Analyse durch Zusatz einer Manganlsg., nach DUBOIS und MIXTER korrigieren. Man löst 2,975 g $KMnO_4$ in 50 ccm W., giebt etwas HCl zu, kocht bis zum Verschwinden des Chlorgeruches und füllt zum Liter. 1 ccm dieser Lsg. = 1 ccm obiger $KMnO_4$-Lsg. (The Iron Age. **1902**. 8/5. durch Chem. News **86**. 28—30. 18/7. Chicago.) WOY.

Otto Mühlhäuser, *Über die beim Abfiltrieren von Schwefelzink entstehenden Trübungen.* Fällt man Zink in essigsaurer Lsg. durch H_2S, so erhält man einen Nd., der beim Filtrieren regelmäßig trübe filtriert. Vf. hat gefunden, daß diese Trübung lediglich durch Schwefel bedingt wird, während das Schwefelzink vollständig durch das Filter zurückgehalten wird. Auf die getrübten Filtrate braucht man also gar keine Rücksicht zu nehmen. Auf eine Bemerkung von BRUNCK (Chem.-Ztg. **26**. 516), die maßanalytischen Methoden der Zinkbestimmung seien nicht sonderlich genau, erwidert Vf., daß speziell die maßanalytische Bestimmung des Zinks mit Ferrocyankalium zu den genauesten Methoden gehört, über welche die analytische Chemie verfügt, sobald man sich auf sie eingearbeitet hat. (Z. f. angew. Ch. **15**. 731—32. 22/7.) WOY.

A. B. Lyons, *Eine neue Trennung von Brucin und Strychnin.* Die Methode beruht darauf, daß Strychnin in Schwefelsäure swl. ist, Brucin dagegen ll. ist. Durch die Ggw. von Brucin wird die Löslichkeit des Strychnins etwas erhöht. Der in üblicher Weise erhaltene Auszug der Nux vomica wird zur Trockne gebracht und gewogen. Für je 15 mg Rückstand wird in einem Becherglase 1 ccm verd. Schwefelsäure D. 1,070 (= 10% H_2SO_4) zugegeben und eine Stunde lang unter öfterem Rühren bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man dekantiert durch ein 2 cm Filter, spült das Glas durch 1 ccm der verd. Schwefelsäure nach, wäscht durch Auftropfen das Filter mit diesem Kubikzentimeter aus, giebt das Filter in das Glas zurück, löst durch 10 ccm Chlf. und 3 ccm 10%iges NH_3, gießt die Lsg. in einen Scheidetrichter, wäscht Filter und Glas zweimal mit je 5 ccm Chlf. nach, läßt das Chlf. in ein gewogenes Gläschen ab, destilliert es ab, giebt 2 ccm A. zu und trocknet den Strychninrückstand bis zu konstantem Gewicht. Für jeden Kubikzentimeter Schwefelsäure werden 1,75 mg Strychnin als Korrektur addiert.

Will man diese Korrektur vermeiden, so teilt man den Auszugrückstand, behandelt den einen Teil in gleicher Weise wie oben, benutzt aber jetzt das mit Strychnin gesättigte Filtrat zur Extraktion des zweiten Teiles, in dem man sonst in der oben gegebenen Weise verfährt. Man kann sich auch ein für alle mal eine Strychnin-gesättigte Schwefelsäure darstellen, indem man 225 mg Strychnin und 275 mg Brucin mit 100 ccm 10%iger Schwefelsäure schüttelt und nach 1 Stunde filtriert. Über die Haltbarkeit dieser Lsg. hat Vf. jedoch noch keine Verss. angestellt. (Pharmaceut. Review **20**. 253—55. Juni. Lab. von NELSON, BAKER & Co.) WOY

R. F. Young und **B. F. Baker**, *Bestimmung von Mineralölen in Mischung mit fetten Ölen.* Die Vff. haben einen App. konstruiert, bestehend aus einer Flasche, in deren Hals ein graduiertes Rohr von etwa 60 ccm Inhalt mittels eines Schliffs dicht eingesetzt werden kann. Die Flasche wird mit 50 ccm der Mischung beschickt; nach Zugabe eines Überschusses von alkoh. Kali erfolgt durch Erhitzung auf dem Wasserbade (unter Verwendung eines Rückflußkühlers) Verseifung der vegetabilischen Öle. Dann wird das Meßrohr eingesetzt und W. zugefügt, bis das leichte Öl in den Cylinder steigt, wo sein Volum leicht abgelesen werden kann. (Chem. News **86**. 51. 1/8. West Phurrock. Essex Lab. der Wouldham Cement Co.) MITTASCH.

E. Ritter, *Ein Nachtrag zu der Abhandlung: „Über die Methoden, die zur Abscheidung der Cholesterine aus den Fetten und zu ihrer quantitativen Bestimmung*

verwendbar sind". Zwei Berichtigungen u. eine Zusatzbemerkung zu der genannten, früher (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 430; C. **1902**. I. 783) erschienenen Abhandlung des Vf.'s. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 550—51. 16/7.) HENLE.

Utz, *Zum Nachweise des Sesamöles.* Vf. hat in Fortsetzung früherer Unterss. (Chem.-Ztg. **25**. 412; C. **1901**. I. 1345) die in der Pharm. Centr.-H. **43**. 167 angegebenen Rkk. zum Nachweis von *Sesamöl* a) mittels Ammoniumvanadinat, b) mittels Resorcin, c) mittels Formaldehyd und d) mittels Reaktivs von Cavalli (Gemisch von 3 Tln. HCl + 2 Tln. HNO_3) nachgeprüft und auch die von TOCHER (Pharm. Journ. **1891**. 638) angegebene Rk. — Lsg. von 2 g Pyrogallussäure in 15 g HCl —, sowie auch andere Lsgg. von Phenolen, wie Phloroglucin und Hydrochinon in HCl, zur Prüfung herangezogen. Doch erwiesen sich alle diese Rkk. weder scharf, noch charakteristisch genug, um Sesamöl in Öl- oder Fettgemischen erkennen zu lassen. Die BAUDOUIN'sche Rk. ist trotz der ihr anhaftenden Mängel weit schärfer und präziser; für noch empfindlicher und besonders in Zweifelfällen für das geeignetste Reagens auf Sesamöl hält Vf. nach wie vor das Zinnchlorür nach SOLTSIEN. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 177—78. August.) ROTH.

Franz Soetbeer, *Kontrolle der Blumenthal'schen Methode der Hippursäurebestimmung.* Während reine Hippursäure bei der Dest. mit Magnesia keinen Amidstickstoff abgiebt, und eine sauer reagierende Hippursäurelsg. mit einer Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ keinen Nd. liefert, ergab sich bei der Prüfung der von BLUMENTHAL (Z. klin. Med. **40**. Heft 3 u. 4; C. **1900**. II. 447) angegebenen Methode der Hippursäurebestimmung, dafs die bei Ausführung dieser Methode resultierenden N-haltigen Lsgg., deren Gesamtstickstoff von BLUMENTHAL als Hippursäurestickstoff in Rechnung gezogen wird, bei der Dest. mit Magnesia erhebliche Mengen NH_3 übergehen lassen und mit $Hg(NO_3)_2$ einen reichlichen N-haltigen Nd. liefern. Hieraus folgt, dafs nur ein Teil des nach der BLUMENTHAL'schen Methode erhaltenen Stickstoffs wirklich der zu bestimmenden Hippursäure entstammt; die BLUMENTHAL'sche Methode mufs also, ebenso wie die mit Hilfe derselben erarbeiteten LEWIN'schen Untersuchungsresultate (Z. klin. Med. **42**. 371; C. **1901**. I. 1297) als unbrauchbar bezeichnet werden. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 536—39. 16/7. Heidelberg. Lab. der Kinderklinik.) HENLE.

S. Dombrowski, *Über den Mannit, die Nitrate und die Alkaloide der normalen Harne.* Unter Benutzung der kürzlich (S. 604) von ihm ausgearbeiteten Methode hat Vf. aus n. menschlichem Harn u. a. Nitrate, verschiedene Alkaloide u. Mannit isoliert. — $NaNO_3$ findet sich in jedem n. Harn, und zwar enthielten 100 l Harn 2,5—5 g. — Von Ptomainen wurden im n. Harn aufgefunden: *Cadaverin*, eine zweite Base, deren Pt-Salz in rhombischen, hellgelben Blättchen mit 36,16% Pt krystallisierte, ferner eine *Base* $C_7H_{15}NO_2$, die ein in Form farnblätterartiger Nadeln krystallisierendes Pt-Salz bildete, und eine weitere Base, deren Pt-Salz in klinorhombischen, rotgelben Krystallen mit 32,57% Pt ausfiel. Die Base $C_7H_{15}NO_2$ besitzt die gleiche Zus. wie jene, welche von E. u. H. SALKOWSKI in den Fäulnisprodd. von Muskelfleisch und Fibrin aufgefunden worden ist, und stellt vielleicht ein Homologes der Base $C_6H_{13}NO_2$ vor, die nach BRIEGER das Cadaverin begleitet. — Mannit wurde in einer Menge von annähernd 2 g pro 100 l Harn isoliert; es besafs alle Eigenschaften des gewöhnlichen Mannits. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 244—46. [28/7.*].) DÜSTERBEHN.

Alfred Wogrinz, *Über die Jolles'sche quantitative Harnsäurebestimmung.* Die von JOLLES (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 222; C. **1900**. I. 1105) veröffentlichte Harn-

säurebestimmungsmethode ist von MAKOWKA (Chem.-Ztg. 25. 1159; C. 1902. I. 377) günstig, von MATRAI (S. 304) aber sehr ungünstig beurteilt worden. Letzterer sieht eine Fehlerquelle der Methode darin, dafs beim Alkalisieren der sauren Oxydationsfl. NH_3 entweicht. Vf. weist durch besondere Verss. mit Ammonsulfatlsgg. nach, dafs dieses nicht der Fall ist. Verss. mit reiner Harnsäure gaben gute Resultate. Nimmt man viel überschüssiges Permanganat, so reduziert das bei der Alkalisierung ausfallende Manganhydroxyd Bromlauge, möglicherweise so viel, dafs die glatte Abspaltung des N verhindert wird. Durch Verwendung von 30—35 ccm Lauge statt 25 ccm wird dieser Fehler behoben. Vf. kommt zu dem Ergebnis, dafs die JOLLES'sche Methode bei einigermafsen genauem Arbeiten durchaus brauchbare und richtige Resultate liefert. (Österr. Chemiker-Ztg. 5. 319—20. 15/7. Wien.) WOY.

Technische Chemie.

J. H. van't Hoff, *Die Reinigung des Trinkwassers durch Ozon.* In mehreren Städten Hollands ist das Verf. von VOSMAER-LEBRET eingeführt, Trinkwasser durch Ozon zu reinigen. Die Ozonisierung von getrockneter Luft erfolgt in Metallröhren durch Spannungen von 10000 Volt ohne Anwendung von Glas oder einem ähnlichen Dielektrikum und unter Vermeidung von Funken- oder Flammbogenentladungen. Der Ozongehalt der durchgesaugten Luft beträgt 3,5—5 mg im Liter. Das zum Teil sehr schlechte Oberflächenwasser wird durch KROHNKE'sche Schnellfilter von groben Verunreinigungen befreit und mit der ozonisierten Luft behandelt. Die organische Substanz nimmt um 17—89 $^0/_0$ ihrer Menge durch die Behandlung mit ozonisierter Luft ab. Für die bakteriologische Unters. hat der Vf. eine neue Methode ausgearbeitet. Es erwiesen sich 27—56 $^0/_0$ der genommenen Proben steril; die übrigen enthielten im Maximum 5 Keime im ccm; der Mittelwert war 1 Keim im ccm, während das angewandte W. vor der Ozonisierung 200—20000 Keime in 1 ccm enthielt. Die Kosten der Ozonisierung betragen, abgesehen von den Anlagekosten $^1/_4$—$^1/_2$ Pfennig für 1 cbm. Der Vf. hält die Trinkwasserreinigung durch Ozonisierung für die beste Methode. (IX. Hauptvers. der Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg. [9/5.*]; Z. f. Elektrochemie 8. 504—7. 24/7.) BODLÄNDER.

A. Ludwig, *Bildungsweisen des Diamanten.* Der Artikel von HOYERMANN (S. 12) veranlafst den Vf., nochmals (Z. f. Elektrochemie 8. 273; C. 1902. I. 1394) auf die MOISSAN'sche Ansicht der Diamantb. zurückzukommen. MOISSAN nimmt an, dafs durch lang andauernde Temperatur und entsprechend hohen Druck grofse Diamantkrystalle erzielt werden könnten. Vf. ist aber durch zahlreiche Verss. zur Überzeugung gekommen, dafs zur Erhaltung dieser Krystalle, welche sonst nur bei hohen Drucken und Temperaturen beständig sind, eine sehr rasche Abkühlung nötig ist. Auch MOISSAN u. HOYERMANN haben sich der Abkühlung bedient, wenn auch den Zweck derselben nur teilweise erkennend, da sie allein zur Erziehung einer widerstandsfähigen Eisenkruste dienen sollte. Hierbei bildeten sich aber auch auf der Oberfläche der Eisenkugel Diamanten, woselbst doch von einem Drucke des erstarrenden Lösungsmittels nicht mehr die Rede sein kann. (Chem.-Ztg. 26. 677—80. 23/7.) WOY.

M. Hassreidter, *Magnetische Aufbereitung von Mineralien nach dem Verfahren von Mechernich.* Vf. beschreibt Einrichtung und Wirkungsweise der magnetischen Aufbereitung von Zink- u. Bleierzen, wie sie sich in dem Hüttenbetriebe von MECHERNICH ausgebildet und bewährt hat. (Bull. de l'Association belge des chimistes 16. 185—95. April—Mai. [13/3.*] Liège.) WOY.

A. Ledebur, *Über den Einfluß des Siliciums beim Glühfrischen.* Während man früher geglaubt hat, daſs für die Darst. *schmiedbaren Gusses* der *Siliciumgehalt* des *Roheisens* möglichst niedrig gehalten werden müsse, hat man jetzt festgestellt, daſs für diesen Zweck das Silicium mindestens zu 0,4 °/₀ im Roheisen vorhandensein muſs, daſs man aber auch bis zu 1,0 °/₀ gehen kann, wenn nur der Kohlenstoffgehalt nicht so hoch, daſs sich Kohlenstoff als Graphit abscheidet. Der Nutzen des Siliciums besteht einerseits darin, daſs er das Schwindmaſs des Guſseisens herunter setzt, so daſs die Guſsstücke nicht so starke Saugstellen und Hohlräume zeigen wie bei der Verwendung siliciumarmen, weiſsen Roheisens. Über einen zweiten Vorteil berichtet Vf. nach Unterss. von G Charpy u. L. Grenet (Bull. d. l. société d'encouragement pour l'industrie nationale **1902**. 399). Diese Forscher bewiesen durch ausgedehnte Verss., daſs mit steigendem Siliciumgehalt eines Guſsstückes die Temperatur sinkt, die notwendig ist, um die Abscheidung des Kohlenstoffs als Temperkohle zu bewirken; zugleich wird auch die Zeit verkürzt, die zur Erreichung der gröſstmöglichen Abscheidung nötig ist. Ein Mangangehalt verzögert die Entkohlung beim Glühfrischen. Merkwürdig ist, daſs weiſses Roheisen, selbst beim Glühen in Holzkohle einen Teil seines Kohlenstoffs einbüſst. (Stahl u. Eisen **22**. 813—15. 1/8.) Rassow.

M. Hönig, *Zusammensetzung und Untersuchung von Stärkesirupen.* Das gleiche Thema ist bisher eingehender bearbeitet worden von Sieben (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1884**. 837), Cobenzl u. Schmitt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1000) und von Scheibler und Mittelmaier (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 301; C. **91**. 532). Der durch Vergärenlassen des käuflichen Stärkezuckers und nachheriges Fällen durch A. und Ä. gewinnbare Körper ist weder einheitlich, wie Cobenzl u. Schmitt ihn als Gallisin beschrieben haben, noch Isomaltose, wie die letzten Autoren es annahmen. Vf.'s Unterss. beweisen, daſs in dem käuflichen Stärkesirup neben Glucose noch 2 Gruppen von Dextrinen vorhanden sind, von denen die eine durch A. von 87 Volumprozenten fällbar ist, in verd. A. unl. Bariumverbb. liefert und ein Gemisch von Erythro- und Achroodextrin der Stärke darstellt, während die andere Gruppe sich aus in A. l. Dextrinen zusammensetzt, deren Bariumsalze in verd. A. gleichfalls l. sind, und die wahrscheinlich aus der Glucose durch Reversion entstanden sind. Beide Arten von Dextrinen sind schwer vergärbar, namentlich aber die in A. l. Das Erythrodextrin hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ zu 173,8—179° u. reduziert für 1 g 199—229 mg Cu, das Achroodextrin dreht 154,9—156,2° und reduziert 412—455 mg Cu, das in A. l. Dextrin dreht 78,4—82,3° und reduziert 172—196 mg Cu.

Vf. hielt folgenden Gang inne: — 1. Trockensubstanz. 10 g werden zu 500 ccm gel., hiervon 50 ccm in einer Platinschale im Vakuum bei 100° getrocknet. — 2. Asche. Der Trockenrückstand wird verascht. — 3. Kupferreduktionsvermögen. 50 ccm werden auf 100 ccm verd. und nach Soxhlet titriert. — 4. Reduktionsvermögen der Stärkesiruplsg. nach Entfernung der durch A. fällbaren Dextrine. 20 g werden zu 500 gel., 100 ccm in einem 200 ccm Kolben mit 50 ccm k. gesättigter Barytlsg. und so viel A. versetzt, daſs nach kräftigem Schütteln und Abkühlen zur Marke gefüllt ist. Man filtriert durch Faltenfilter, fällt aus 150 ccm Filtrat in einem 200 ccm Kolben den überschüssigen Baryt vorsichtig mit verd. Schwefelsäure aus, neutralisiert möglichst genau mit NaOH, füllt zur Marke und reduziert einen aliquoten Teil des klaren Filtrates. — 5. Reduktionsvermögen der invertierten Gesamtlsg. 50 ccm = 2 g Substanz werden auf 100 ccm verd. mit 10 ccm HCl, D. 1,125 drei Stunden im sd. Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten neutralisiert, auf 200 verd. und nach Soxhlet reduziert. — 6. Reduktionsvermögen der nach — 4. von einem Teile der Dextrine befreiten Lsg. nach ihrer Inversion. 150 ccm des obigen Filtrats werden durch Schwefelsäure von Baryt befreit, dann mit 15 ccm HCl eine Stunde lang im sd. Wasserbade erhitzt, auf 200 ccm gebracht, filtriert und titriert. Nach

diesem Gange hat Vf. in fünf Proben, von denen I—IV fl., V fest waren, folgende Daten erhalten:

	Wasser. %	Glucose. %	Dextrine: Alkohol-fällbar. %	Dextrine: Alkohol-löslich. %	Dextrine: im ganzen. %	Asche. %	Trockensubstanz: Berechnet. %	Trockensubstanz: Gefunden. %
I.	17,83	34,01	26,43	21,68	48,11	0,24	82,26	82,41
II.	17,20	34,40	25,78	22,33	48,11	0,21	82,72	83,01
III.	20,33	31,73	24,67	23,00	47,67	0,20	79,60	79,87
IV.	23,54	30,11	24,43	21,82	46,25	0,32	76,68	76,78
V.	14,38	49,38	12,19	22,97	35,16	0,14	84,68	85,76

(Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **5**. 641—53. 15/7. Lab. für Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie an der k. k. Dtsch. techn. Hochschule in Brünn.) Woy.

A. Petermann, *Der Ursprung des Arsengehaltes von Bieren.* Nach Vf.'s Überzeugung kommt das Arsen ins Bier lediglich durch die als Malzsurrogate verwendeten Stärke- oder Invertzucker. Es ist die Möglichkeit erwähnt worden, daſs das Getreide aus den künstlichen Düngemitteln, namentlich dem Superphosphat, Arsen aufnehmen könne. Thatsächlich enthalten die Mehrzahl aller Superphosphate Arsen. In neun daraufhin untersuchten Proben hatten zwei Proben nur geringe Spuren Arsen, die anderen 0,022—0,180% As_2O_3, im Durchschnitt 0,047%. Würde man von dem am stärksten arsenhaltigen Superphosphate die starke Gabe von 1000 kg auf den ha geben, so würden hierdurch 1,8 kg As_2O_3 auf den Acker gebracht werden und dieser bei 20 cm Pflugtiefe einen Gehalt von 0,000 08% As_2O_3 annehmen. In 23 auf Arsen geprüften Proben Gerste und Malz, sowie einer Probe Zuckerrüben konnten nicht die geringsten Spuren Arsen aufgefunden werden. (Bulletin de l'Association belge des chimistes **16**. 196—99. April—Mai.) Woy.

Karl Windisch, *Zur Frage des Vorkommens von Salicylsäure in Naturweinen.* Medicus hat zuerst Mitteilung von der Salicylsäure als einem natürlichen Bestandteil von Wein gemacht. Durch die bekannten Zollschwierigkeiten, welche der Einfuhr portugiesischer Weine in Brasilien wegen eines Salicylsäuregehaltes gemacht worden sind, hat die Frage, ob Naturweine Salicylsäure enthalten, ein erneutes Interesse erhalten. Ferreira da Silva hat aus Traubentrestern Salicylsäure in Substanz erhalten. Mastbaum und Cardoso Pereira haben das Vorkommen von Salicylsäure in portugiesischen, Vitali in italienischen Naturweinen bestätigt. Vf. hat deutsche Trester von 1901 auf Salicylsäure untersucht, aber in keinem Falle mit Eisenchlorid auch nur eine sichere Andeutung einer Violettfärbung erhalten. Auch in Esterform war keine Spur Salicylsäure vorhanden. Vf. schlieſst hieraus nur, daſs das V. von Salicylsäure in den einzelnen Jahrgängen sehr wechselnd ist, worauf auch schon Mastbaum aufmerksam gemacht hat.

Nach dem deutschen Weingesetz ist ein Zusatz von Salicylsäure zu Wein verboten. Geringe Mengen von Salicylsäure, welche dem Weine von Natur aus angehören, würden daher eine Beanstandung des Weines nicht begründen können, wie Ähnliches auch bei der Borsäure der Fall ist. Es wäre von groſsem Interesse, die Bedingungen festzustellen, von denen die B. von Salicylsäure in Pflanzen abhängig ist. Vf. schlieſst mit einer Zusammenstellung der auf das Vorkommen von Salicylsäure in Wein, Obst und Fruchtsäften bezüglichen Litteratur. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **5**. 653—62. 15/7. Önochemische Versuchsstation zu Geisenheim a/Rh.)
Woy.

P. Schestakoff, *Über den Gehalt an freien Fettsäuren natürlicher Fette und Öle.* Pflanzliche wie tierische Fette enthalten stets mehr oder weniger freie Fettsäuren, worunter ihre direkte Verwendbarkeit leidet. *Knochenfett* z. B., das den die Zers. der Fette begünstigenden Faktoren, wie erhöhter Temperatur, Einw. von Licht, Luft und Feuchtigkeit bei seiner Darst. besonders unterworfen ist, enthält oft über 50% an freien SS. Um ein möglichst säurefreies Öl zu gewinnen, empfiehlt es sich, das Fett möglichst rasch von dem Gewebe zu trennen, bezw., wenn das nicht angängig, das Rohfett an einem kühlen Ort oder in gesalzenem Zustande zu halten, die Trennung vom Bindegewebe und den ihm anhaftenden tierischen Verunreinigungen, besonders vom W. und Eiweifsstoffen, möglichst sorgfältig vorzunehmen und die festen Fette nach dem Erkalten in möglichst zusammengeprefstem Zustande aufzubewahren. Ein mit Dampf ausgeschmolzener *Talg* erwies sich haltbarer u. weniger dunkel gefärbt als ein über freiem Feuer gewonnenes Fett, und auch durchaus überlegen einem direkt mit W. in offenen Gefäfsen ausgekochten Prod. — Die B. von freien Fettsäuren in vegetabilischen Ölen ist im allgemeinen dieselbe wie in den tierischen Fetten und wird durch Einw. der Luft, Feuchtigkeit etc., besonders schon im Samen bewirkt u. bei schlechter Reinigung von den stickstoffhaltigen Stoffen beschleunigt. Reines *Kokosöl* z. B. zeigte eine Säurezahl zwischen 2—5%, dagegen ein aus einem jahrelang offen aufbewahrten Entfärbungspulver extrahiertes Kokosöl einen Säuregehalt von 60—70%. (Schlufs folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 180 bis 182. August. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Fabriken A. M. Shukoff.) Roth.

M. Tortelli u. **A. Pergami**, *Über das mittlere Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren von Fetten.* Die in der Litteratur vorhandenen Angaben für das mittlere Molekulargewicht der unl. Fettsäuren von Fetten sind gröfstenteils vollständig falsch; so soll es z. B. für die unl. SS. von Leinöl nach Benedikt-Ulzer (Analyse der Fette und Wachsarten, 3. Aufl. **1897**. 429) 307,2 (Allen) sein, während dieses Säuregemisch hauptsächlich aus Linolensäure (mittleres Molekulargewicht 278) und im übrigen aus Linolsäure (280), Ölsäure (282) und sehr wenig Palmitinsäure (256) besteht. Die Fehlerquelle liegt nun nach den Vff. darin, dafs in den Gemischen der unl. Fettsäuren sich fast immer noch eine gewisse Menge *innerer Anhydride* oder *Laktone* findet, die sich der Titration entziehen. Man wird daher dieselben zuvor durch Hydrierung in die entsprechenden SS. zurückverwandeln müssen, aus denen sie durch Abspaltung von W. entstanden sind. Zu diesem Zweck verseift man das Gemisch mit einem Überschufs von alkoh. Kali in der Wärme und titriert in derselben Weise zurück wie bei der Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl für Fette. In einer Tabelle stellen Vff. die so erhaltenen Verseifungszahlen für *Mandel-*, *Cotton-*, *Arachis-*, *Aprikosenkern-*, *Colza-*, *Ravison-*. *Ricinus-*, *Kirschkern-*, *Walnufs-*, *Sonnenblumen-*, *Haselnufs-*, *Lein-*, *Olivenöl*, *Rindertalg*, *Schweineschmalz*, *Pflanzentalg*, sowie für *Palmitin-*, *Stearin-*, *Arachin-* mit *Lignocerinsäure*, *Erukasäure* (Kahlbaum) u. *Ölsäure* und für die aus den obigen Ölen abgeschiedenen unl. Fettsäuren zusammen, u. vergleichen die aus diesen Verseifungszahlen berechneten mittleren Molekulargewichte der unl. Fettsäuren mit den nach der alten Methode aus den eigentlichen Säure-, bezw. Neutralisationszahlen berechneten Werten. (Forts. folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 182—84. August.) Roth.

Richard Kissling, *Die Prüfung der Konsistenz von Mineralmaschinenfetten.* In Fortsetzung seiner Verss. mit dem bereits früher angegebenen App. (vgl. Chem.-Ztg. **22**. 867; C. **98**. II. 1001) hat Vf. empirisch die Konsistenzzahlen für sieben im Handel befindliche, durch ihre Konsistenz voneinander unterschiedene Maschinenfette bestimmt. Diese Konsistenzzahlen werden von zwei Summanden gebildet, deren einer ein Bruchteil des Gewichtes des einsinkenden, 50 g schweren Aluminiumstabes,

deren anderer ein Bruchteil der in Sekunden ausgedrückten Einsinkungszeit ist. Die Belastung des Stabes kann mittels der aufzusetzenden Gewichte 50, 100 und 200 g um je 50 g, also von 50 bis auf 400 g gesteigert werden. Bezeichnet g den Gewichts-, s den Zeitbruchteil und C die Konsistenzzahl, so ist letztere $C = \frac{g + s}{10}$. Für g und s sind folgende Werte einzusetzen:

Gewicht des einsinkenden Stabes	50	100	150	200 g
g	$^2/_5 = 20$	$^1/_2 = 50$	$^1/_2 = 75$	$^1/_2 = 100$
s	$^1/_{20}$	$^1/_5$	$^1/_4$	$^1/_3$

Gewicht des einsinkenden Stabes	250	300	350	400 g
g	$^1/_2 = 125$	$^1/_2 = 150$	$^1/_2 = 175$	$^1/_2 = 200$
s	$^1/_2$	$^1/_2$	1	1

Nach dieser Berechnungsart liegen für die sieben im Handel befindlichen Mineralmaschinenfettarten (I.—VII.) die Konsistenzzahlen innerhalb der Grenzen:

Für	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Über	20	16—20	12—16	9—12	6—9	3—6	unter 3.

Da die Dauer des Einsinkens möglichst nicht unter 20 und über 80 Sekunden betragen soll — nur bei der Belastung von 50 g ist sie erheblich länger —, so hat man als Belastung zu wählen für Sorte:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
350—400	250—350	200—250	150—200	100—150	50—100	50 g

Ist im gegebenen Falle die Belastung:

Für	a	b	c	d	e	f	g
	400	350	250	200	150	100	50 g

und die Dauer des Einsinkens:

20	25	30	27	60	50	200 Sekunden,

so berechnen sich die Konsistenzzahlen nach obiger Formel:

22	20	14	10,9	9	7	3.

Die Brauchbarkeit des vorgeschlagenen Verf. ist beeinträchtigt dadurch, daſs einmal das Fett sich nur schwierig gleichmäſsig in das Prüfungsgefäſs einfüllen läſst, und daſs ferner sich in den Fetten manchmal härtere Teile vorfinden, die das Einsinken des Stabes erheblich verlangsamen, wenn seine Spitze auf sie trifft. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 179. August.) Roth.

P. D. Zacharias, *Zur Theorie des Färbevorganges.* Vf. beantwortet die Kritik von Wegscheider (Chem.-Ztg. **26**. 372; C. **1902**. I. 1284), dem er seinerseits Rechenfehler nachweist. Die Begriffe Theorie und Hypothese würden vielfach verwechselt. Vf. macht gar keinen Anspruch, eine neue Färbehypothese aufgestellt zu haben. Er habe eine Theorie geben wollen, einen Überblick der Färbevorgänge, eine Zusammenfassung derselben in Gesetze, so weit es bei dem heutigen Stande dieses Wissensgebietes überhaupt möglich ist. (Chem.-Ztg. **26**. 680—81. 23/7. Athen.) Woy.

Em. Lecocq u. **H. Vandervoort**, *Über die Mengen Schwefel, welche bei der Destillation gewisser Handelssorten des Petroleums auftreten.* Bei der Dest. einiger Petroleumsorten treten schwefelhaltige Zersetzungsgase auf. Zur Bestimmung ihres Schwefelgehaltes kochen Vff. 300 g Petroleum 4—5 Stunden lang am Rückfluſskühler unter Durchleiten von CO_2, führen die Gase durch einen Meyer'schen 11-Kugelapp.,

in welchem sie durch ammoniakal. H_2O_2 oxydiert werden u. fällen die in der Vorlage gebildete Schwefelsäure. Amerikanisches Petroleum Standard White gab hierbei 0,0130—0,0192—0,0274 % Schwefel, rektifiziertes Water White nur unbestimmbare Spuren, gewöhnliches russisches Petroleum 0,0042—0,0084 %, solches in Belgien raffiniert unbestimmbare Spuren. Der Schwefel ist nicht als SO_2 oder SO_3 vorhanden, sondern als organische Schwefelverbindung.

Bekanntlich hat die Beschaffenheit des amerikanischen Petroleums sich immer mehr verschlechtert. Statt 5 % Leichtöl, 80 % Kernfraktion und 15 % Schweröl hat es jetzt meist 20 % Leichtöl, 40 % Kernfraktion u. 40 % Schweröl. Die Bestimmung des gasförmig entbundenen Schwefels könnte dazu dienen, den Zusatz verschlechternder Teile zu normalem Petroleum aufzudecken, da letzteres solchen nicht abgiebt. (Bulletin de l'Association belge des chimistes **16**. 181—84. April-Mai. [6/4.*] Charleroi.) Woy.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölfabrikation im Jahre 1901.* (Schluſs zu S. 409.) Besprochen werden die im Berichtsjahre gemachten Vorschläge zur Verwertung von Petroleumprodd. für pharmazeutische und ähnliche Zwecke, die Litteratur über Asphaltsurrogate, Abfallprodd. u. a. m. mit einem kurzen Hinweis auf den Gang der Entw. der Mineralölindustrie. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 174—77. August.) Roth.

C. Killing, *Mikroskopische Glühkörperuntersuchungen.* In der Glasglühlichtkörperindustrie haben sich bisher nur Baumwolle und Ramie, d. i. Chinagras, behaupten können. Die mikroskopische Unters. der aus diesen beiden Fasern hergestellten Glühkörper hat sehr interessante Resultate ergeben. Bei Baumwolle ist die einzelne Rohfaser durchschnittlich 16 μ dick. Durch Imprägnieren und Trocknen bleibt die Dicke unverändert, Krystallausscheidungen sind auf der Faser nicht zu bemerken. Abgebrannt ist die Faser 10 μ, gehärtet nach 1 Brennstunde 8, nach 300 Brennstunden 5 μ dick. Der ganze Aschenfaden war abgebrannt 272, gehärtet 213, nach 300 Brennstunden 146 μ dick. Die Lichtstärke war 92 auf 66 HK zurückgegangen. Durch das Härten bekommt die Einzelfaser besonders an den Krümmungsstellen kleine Körnungen. Nach 300 Brennstunden ist die faserige Struktur ganz geschwunden und überall Körnung infolge Sinterung eingetreten. Die Fasern sind überall stark gekrümmt.

Bei der Ramiefaser ist die einzelne Rohfaser durchschnittlich 32 μ dick, abgebrannt 18, gehärtet 13, nach 300 Brennstunden 8 μ. Der ganze Aschenfaden ist entsprechend 345—278—186 μ dick. Die Lichtstärke war von 87 auf 75 HK zurückgegangen. Im Gegensatz zur Baumwollfaser sind bei Ramie die Faserbündel des Glühfadens aufgelöst und auch nach 300 Brennstunden die einzelnen Fasern noch gut unterscheidbar. Diese Beobachtungen, welche durch Bilder belegt sind, tragen vielleicht zur Erklärung bei, warum der Glühstrumpf aus Baumwolle zwar gröſsere Festigkeit gegen Stoſs zeigt, sich aber leichter in seiner Form verändert, nämlich durch Sinterung, und erheblicher an Leuchtkraft abnimmt, als einer aus Ramie, der dafür stoſsempfindlicher ist.

Die Aschenbestandteile beider Fasern spielen hierbei keine Rolle. Baumwollrohnetze hatten 0,047 % Asche, darin 19,8 % SiO_2, 19,1 % Thonerde (etwas phosphorsäure- und eisenhaltig) 30,0 % CaO, 11,2 % MgO, 19,9 % Alkalien, Spuren SO_3. Ramierohnetze hatten 0,049 % Asche, darin 16,3 % SiO_2, 11,8 % Thonerde etc., 39,2 % CaO, 10,1 % MgO, 22,6 % Alkalien, Spuren SO_3. Die mikroskopische Unters. kann auch dazu dienen, in einfacher Weise eine Verfälschung von Glühkörperasche aufzudecken, da sich die Faserformen der echten, weiſsen Glühkörperasche nicht leicht nachmachen lassen. (J. f. Gasbel. **44**. 461—67. 28/6. Düsseldorf.) Woy.

Schluſs der Redaktion: den 11. August 1902.

Ozon 667. — A. Ludwig, Bildungsweisen des Diamanten 667. — M. Hassreidter, Magnetische Aufbereitung von Mineralien etc. 667. — A. Ledebur, Einfluſs des Siliciums beim Glühfrischen 668. — M. Hönig, Zusammensetzung und Unters. von Stärkesirupen 668. — A. Petermann, Der Ursprung des Arsengehaltes von Bieren 669. — Karl Windisch, Zur Frage des Vorkommens von Salicylsäure in Naturweinen 669. — P. Schestakoff, Über den Gehalt an freien Fettsäuren natürlicher Fette und Öle 670. — M. Tortelli und A. Pergami, Über das mittlere Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren von Fetten 670. — Richard Kissling, Die Prüfung der Konsistenz von Mineralmaschinenfetten 670. — P. D. Zacharias, Zur Theorie des Färbevorganges 671. — Em. Lecocq u. H. Vandervoort, Über die Mengen Schwefel, welche bei der Destillation gewisser Handelssorten des Petroleums auftreten 671. — Leopold Singer, Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölfabrikation im Jahre 1901 672. — C. Killing, Mikroskopische Glühkörperunterss. 672.

Namenregister.

Angelis d'Ossat, G. de 662.
Bach, A. 652.
Baezner, C. 650.
Baker, B. F. 665.
Bancroft, W. D. 622. 623.
Barbieri, N. A. 653.
Barnes, H. T. 627.
Barus, C. 623.
Bauer, R. 650.
Berthelot 618.
Brüggemann, F. 645.
Bruni, G. 625. 661.
Camps, R. 647. 649.
Charabot, E. 625.
Chevrottier, J. 659.
Chodat, R. 652.
Cohnheim, O. 655.
Cooke, H. L. 627.
Coppadoro, A. 638.
Cremer, J. 651.
Delezenne, C. 658.
Dombrowski, S. 666.
Dougherty, G. T. 664.
Engelbrecht, A. 659.
Fahrion, W. 654.
Farrington, O. C. 663.
Fendler, G. 659. 661.
Fischer, B. 659.
Fourneau, E. 650.
Friedberger, O. 621.
Friedel, G. 662.
Funcke, R. 633.
Gnehm jr., R. 642.
Graebe, C. 628. 639. 642.
Grevillius, A. Y. 658.
Guillon, J. M. 659.
Hantzsch, A. 636.
Hasse, P. 663.
Hassreidter, M. 667.
Heimrod, G. W. 620.
Herbert, A. M. 628.
Hittorf, W. 620.
Hönig, M. 668.
Hoff, J. H. van't 661. 667.
Hommel, W. 618.
Jäger, W. 619.
Jahn, H. 623.
Jensen, P. 653. 656.
Jones, L. C. 629.
Kahn, W. 632.
Kellner, K. 628.
Kempf, R. 636.
Killing, C. 672.
Kissling, R. 652. 670.
Kondakow, J. 641.
Krafft, F. 632. 633.
Küster, F. W. 618.
Kutscher, F. 656.
Lacroix, A. 662.
Lecocq, E. 671.
Ledebur, A. 668.
Litterscheid, F. M. 649.
Loeb, J. 622.
Loew, O. 653.
Ludwig, A. 667.
Lumière, A. 659.
Lumière, L. 659.
Luther, R. 619.
Lyons, A. B. 665.
Marshall, A. 617.
Martin, G. 630.
Miller, E. R. 641.
Mühlhäuser, O. 665.
Müller, E. 621.
Padoa, M. 625.
Palazzo, C. 646.
Pergami, A. 670.
Petermann, A. 669.
Phisalix, C. 655.
Plancher, G. 646.
Plotnikow, W. 617.
Pschorr, R. 642. 643. 645.
Ramage, H. 629.
Richards, T. W. 620.
Riesenfeld, E. H. 626.
Rimatori, C. 662.
Ritter, E. 665.
Rocherolles, J. 625.
Rostovzeff, S. 639.
Sabatier, P. 636.
Sachs, F. 636.
Salaskin, S. 656.
Salkowski, E. 657. 658.
Saurel, P. 623.
Schestakoff, P. 670.
Schlundt, H. 617.
Schmidt, C. H. L. 651.
Schreinemakers, F. A. H. 621.
Schröter, J. 642. 644.
Seemann, J. 656.
Senderens, J. B. 636.
Senft, E. 663.
Singer, L. 672.
Soetbeer, F. 666.
Stadt, E. van de 627.
Tortelli, M. 670.
Trevor, J. E. 623.
Tschirch, A. 651.
Ullmann, F. 650.
Utz 666.
Vandervoort, H. 671.
Viard, G. 630.
Wangerin, A. 660.
Wilderman, M. 625.
Willstätter, R. 632. 633. 650.
Wilson, H. A. 618.
Windisch, K. 669.
Wogrinz, A. 666.
Wohlgemuth, J. 634.
Wyrouboff, G. 629. 631.
Young, R. F. 665.
Zacharias, P. D. 671.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 18. August 1902.

4a. R. 15671. **Gasglühlichtbrenner**, bei welchem verschiedene Teile des Glühkörpers beheizt werden können. H. Raupp, Mainz. 18/7. 1901.

8k. B. 31188. **Indigweiss**, Verfahren zur Herstellung saurer Lösungen von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 6/8. 1902.

46c. B. 30437. **Carburieren**, Verfahren zum — von Luft. James Frederick Bennet u. Hedley Stanley Moorwood, Sheffield. 22/11. 1901.

53f. Sch. 17743. **Kakaobohnen**, Verfahren zur Behandlung von —. Dr. A. Schulte im Hofe, Berlin. 12/9. 1901.

57b. Sch. 18579. **Papiere**, Verfahren zum Vorpräparieren von —, welche mit photographischen Schichten überzogen werden sollen. York Schwartz, Hannover. 5/4. 1902.

21. August 1902.

12d. K. 20116. **Bleiweiss**, Verfahren zum Trocknen von — unter Verhütung direkter Berührung des Arbeiters mit dem Trockengute. Max König, Alfeld a. d. Leine. 21/9. 1900.

12f. A. 8550. **Sicherheitsventil** für Druckapparate. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 10/12. 1901.

12k. K. 22436. **Gaswasser**, Vorrichtung zur Verarbeitung des — auf Ammoniumsulfat. Heinrich

Klasse:

Koppers, Karnap bei Essen a. Ruhr. 12/3. 1901.

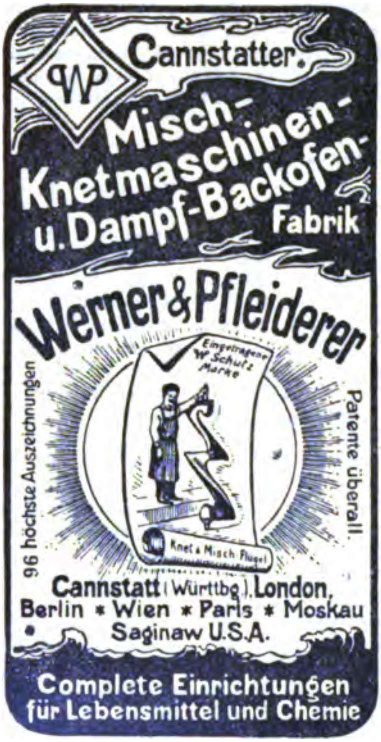
22g. K. 22074. **Anstrichmasse,** Verfahren zur Herstellung einer — für Seeschiffe. Johann Kühlich. Magdeburg. 19/10. 1901.

86b. G. 16386. **Gas- und Wasserhahn,** Vereinigter —. Alfred Gerhardt, Liegnitz. 20/12. 1901.

Klasse:

49f. B. 30324. **Härten,** Verfahren und Vorrichtung zum gleichmässigen — von Werkzeugen. Louis Bahner, Berlin. 28/2. 1901.

53e. Sch. 18769. **Flüssigkeitserhitzer** mit Wärmerückgabe, insbesondere für Milch; Zus. z. Pat. 132119. A. Schoenemann & Co., Schöningen. 12/5. 1902.



Patentanwalts-Bureau
A. Kuhnt & R. Deissler
BERLIN N.W. 6.
Gegr. 1878

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Die Bandnummern von ca. 130 der wichtigsten Journale, aus denen regelmässig für das Chemische Centralblatt referirt wird, sind für den Zeitraum von 1887—1901 synchronistisch in

= zwei Zeittafeln =

geordnet, von welchen die erste den Zeitraum 1887—1896, die zweite die Jahre 1897—1901 umfasst. Diese Tafeln sind zusammen zum Preise von 1 Mark käuflich, die Tafel über die Jahre 1897—1901 wird einzeln zum Preise von 50 Pfg. abgegeben. Man bittet, die Beträge an die Geschäftsstelle der Deutschen chemischen Gesellschaft — Berlin *W.*, Sigismundstr. 4 — unter genauer Angabe der Adresse einzusenden, worauf die Zusendung portofrei erfolgen wird.

Patent-Bureau Richard Lüders

Patentanwälte Dr. B. Alexander-Katz und A. Ohnimus.

GÖRLITZ. **BERLIN NW. 7, MITTELSTR. 24.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Theil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 10.
S. 673—720.

1902. Bd. II.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Dr. A. Hesse
in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BÖTTGER in Leipzig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Dr. FAHRENHORST in Berlin. — Prof. Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Leipzig. — Dr. HENLE in Hattenheim. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Berlin. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. v. SODEN in Leipzig. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. E. Haagn, Elektrisch geheizte Öfen mit Platinfolienwickelung 673. — A. Trillat, Apparat zur Unters. der Kontaktwirkungen etc. 673. — P. N. Raikow, Ein neues Aräopyknometer 674. — C. Kippenberger, Misch-, Trenn- und Schüttelmaschine 674. — Herm. Thiele, Schmelzpunktbestimmungsapparat 674. — A. Striebel, Apparat zum automatischen Abmessen von Flüssigkeiten 675. — L. Bongardt, Neue Halter für Reagensgläser etc. 675. — E. Rogovin, Ein neuer Molekulargewichtsbestimmungsapparat 675. — P. N. Raikow, Über einige Laboratoriumsapparate 675. — W. Schmidt, Titrierapparat etc. 677. — W. Gladbach, Scheibenkühler System Parobek 677.

Allgemeine und physikalische Chemie. Geoffrey Martin, Mathematischer Ausdruck des Valenzgesetzes 677. — Morris W. Travers, George Senter und Adrien Jaquerod, Temperaturmessungen 677. — B. D. Steele, Eine genaue Bestimmungsmethode der Zusammendrückbarkeit von Dämpfen 679. — A. Leduc, Das elektrochemische Äquivalent des Silbers 679. — H. N. Morse u. J. C. W. Frazer, Die Darstellung von Zellen etc. 679. — F. Foerster und E. Müller, Zur Kenntnis der Elektrolyse, zumal der Alkalichloride, an platinierten Elektroden 679. — F. Haber, Über Legierungspotentiale etc. 681. — Charles F. Mabery u. Albert H. Goldstein, Über die spezifische Wärme und Verdampfungswärme der Paraffin- und Methylenkohlenwasserstoffe 681. — Frederick G. Donnan und Henry Bassett jun., Die Farbenveränderungen der Chloride des Kobalts etc. vom Standpunkt der Elektroaffinitätstheorie 682. — Harry Medforth Dawson, Die Lösungseigenschaften von Flüssigkeitsgemischen etc. 682. — Alfred Coehn, Zur Oxoniumtheorie 682. — Ed. Mallet und L. Friderich, Numerische Unterss. über die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten etc. 683. — Arthur G. Green, Ionenphänomene bei Farbstoffen 683. — J. E. Mills, Molekularattraktion 684. — H. R. Carveth, Über Dampfzusammensetzung 685.

Anorganische Chemie. William H. Sodeau, Die Zersetzung von Chloraten 685. — Paul Sabatier u. J. B. Senderens, Direkte Hydrogenation der Stickstoffoxyde etc. 685. — Demetrio Helbig, Über ein wahrscheinlich neues Oxyd des Stickstoffs 686. — Charles A. West, Phosphortetroxyd 686. — Th. Gross, Elektrolytische und chemische Versuche über Silicium 686. — Wm. L. Dudley, Die Einwirkung von geschmolzenem Natriumdioxyd auf Metalle 686. — Hugo Ditz, Zur Kenntnis des Chlorkalks 687. — F. Winteler, Die

Bildung des Chlorkalks etc. 688. — Albert Granger, Über den breiigen Zustand, welchen das Aluminium in der Nähe seines Schmelzpunktes annimmt etc. 689. — Harry C. Jones, Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Lanthans 689. — Antony u. Paoli, Oxydierbarkeit des Chromhydrats 690. — K. Elbs, Verfahren zur elektrochemischen Darstellung des Ammoniumplumbichlorids 690. — Bouzat, Wasserfreie ammoniakalische Cuprichloride etc. 691. — E. Leidié, Über die Doppelnitrite des Iridiums 691.

Organische Chemie. A. Angeli, F. Angelico u. F. Scurti, Unters. über einige Hydroxamsäuren 691. — A. Hantzsch u. E. Dollfus, Berichtigung zur Ammoniakreaktion 693. — Marcel Guerbet, Über die Laktate des Quecksilbers 693. — T. S. Patterson, Der Einfluß von Lösungsmitteln etc. 693. — L. Bouveault u. René Locquin, Einwirkung der salpetrigen Säure etc. 693. — Humphrey Owen Jones u. Owen Willans Richardson, Die Zersetzung des Oxalessigsäurephenylhydrazons etc. 694; Die Dissociationskonstanten der Oxalessigsäure etc. 694. — Em. Bourquelot und H. Hérissey, Über die Gentiobiose etc. 694. — Julian Levett Baker, Die Einwirkung von Diastase etc. 694. — Marcel Delépine, Schwefel- und Stickstoffverbb. des Schwefelkohlenstoffs 694. 695. — A. Hantzsch, Über strukturisomere Quecksilbercyanurate 696. — James E. Marsh, Die stereochemische Benzolformel 696. — Raphael Meldola und John Vargas Eyre, Eliminierung einer Nitrogruppe etc. 696. — K. J. P. Orton, Die Einwirkung von Chlor und Brom etc. 698. — Edward W. Lewis, Tribromphenolbromid 699. — W. N. Hartley, James J. Dobbie und Alexander Lauder, Die Absorptionsspektra des Phloroglucins etc. 699. — Icilio Guareschi, Kondensation der Aldehyde mit Cyanessigester 699. — F. J. Alway, Über p-Azoxybenzaldehyd 700. — Ernest Bowman Ludlam, Die Darstellung gemischter Ketone etc. 702. — Francis E. Francis u. Ernest Bowman Ludlam, Isomere Additionsprodukte des Methyl-, Äthyl- und Propylbenzylketons mit Benzylidenanilin 702. — Arthur George Perkin und E. Yoshitake, Bestandteile des Acacia- und Gambirkatechus 702. — S. Avery, Zur Chemie der aromatischen Glutarsäuren 702. — F. D. Chattaway, Substituierte Stickstoffchloride, welche die Azogruppe enthalten 703. — F. D. Chattaway und J. Mello Wadmore, Stickstoffchloride und -bromide, welche sich von o-substituierten Aniliden ableiten 703. — E. Parone, Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des ätherischen Gardeniaöles 703. — Arthur George Perkin, Über Luteolin etc. 704. — A. Angeli, F. Angelico und E. Calvello, Derivate des Pyrrols 704. — T. Tickle und J. Norman Collie, Einige Hydroxypyronderivate 705.

Physiologische Chemie. Maurice Javillier, Nachweis und Gegenwart von Labferment in Pflanzen 705. — P. P. Dehérain u. E. Demoussy, Experimentelle Vorführung der Zersetzung der Kohlensäure etc. 705. — Ed. Griffon, Unters. über die Chlorophyllassimilation etc 705. — H. Steudel, Zur Kenntnis der Spaltung von Eiweißkörpern 705. — C. Ulpiani u. G. Lelli, Über ein neues Proteïd aus dem Gehirn 706. — Katharina Kowalevsky u. S. Salaskin, Ammoniak- und Milchsäuregehalt im Blute etc. 706.

Gärungschemie und Bakteriologie. S. Kostytschew, Der Einfluſs des Substrates etc. 706. — M. Delbrück, Der Vergärungsgrad 707. — Th. Bokorny, Abhängigkeit der Assimilationsthätigkeit der Hefe etc. 707. — R. Albert, E. Buchner u. R. Rapp, Herstellung von Dauerhefe 708. — Th. Bokorny, Über das Invertin der Hefe 708. — E. Bodin und F. Pailheret, Einwirkung der alkoholischen Gärung etc. 709. — S. Winogradski, Clostridium Pastorianum etc. 709. — S. M. Babcock und H. L. Russell, Die bei der Herstellung von Gärfutter wirkenden Ursachen 709. — W. Omelianski, Kleinere Mitteilungen über Nitrifikationsmikroben 710. — C. v. Tubeuf, Zur Kenntnis des Hausschwammes, Merulius lacrymans 710.

Mineralogische und geologische Chemie. W. Möllmann, Der Asbest etc. 711. — C. Trenzen, Zur Kenntnis einiger niederhessischer Basalte 711.

Analytische Chemie. Kurt Arndt, Über Titration von freiem Alkali etc. 712. — Martha Austin, Die Ammoniumdoppelphosphate etc. 713. — A. J. Murphy, Zwei Fehlerquellen bei der Arsenbestimmung 713. — J. Mai, Versuche zur kolorimetrischen Bestimmung der arsenigen Säure 714. — Edgar Odernheimer, Probeentnahme von Calciumcarbid 714. — A. Kleine, Kolben zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen etc. 714. — Otto Mühlhaeuser, Unters. amerikanischer Weichbleibleche 714. — Guerreau, Mikrometrische Unters. der Goldmineralien 715. — von Raumer, Einfluß der Fütterung von Rohrzucker und Stärkesirup etc. 715. — E. Richter, Über die A. Jolles'sche Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn 716. — A. Pfaff, Neue Formaldehydbestimmung 716.

Technische Chemie. B. Neumann, Metallgewinnung mittels Calciumcarbids 717. — d'Arsonval, Die flüssige Luft 717. — Giulio Paris, Der Bergbau in der Provinz Avellino 717. — Eduard Jalowetz, Die schweflige Säure des Bieres 717. — Rud. Wegscheider, Zur Theorie des Färbeprozesses 718. — C. Dreher, Ermittelung der gebräuchlichsten Farbstoffe etc. 718. — Gebrüder Lumière und Seyewetz, Über das Tönen mit Bleithionaten 718. — Izarn, Versilberung des Glases etc. 719. — L. Michaelis, Durch komprimierten Sauerstoff verursachte Explosionen 719.

Bibliographie 719.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band II. Nr. 10. 3. September.

Apparate.

E. Haagn, *Elektrisch geheizte Öfen mit Platinfolienwickelung.* Es wurden die Öfen demonstriert, über deren Konstruktion HERAEUS (Z. f. Elektrochemie 8. 201; C. **1902**. I. 1141) berichtet hat. Die höchste Temperatur war 1700°. Röhren aus geschmolzener Magnesia eignen sich nicht für höhere Temperaturen, weil dabei die Magnesia elektrolytisch gut leitet, und die kathodischen Zersetzungsprodd. das Platin rasch zerstören. Auch die MARQUARDT'sche M. der Berliner Porzellanmanufaktur, die sonst sich am besten eignet, zeigt bei 1500° Erscheinungen der Elektrolyse. Der Vf. zählt eine Reihe von Verwendungsweisen der Öfen auf. Hierher gehören Bestimmungen von Schmelz- u. Umwandlungspunkten, schnelle Darst. von Legierungen, Darstellung von Stickstoff aus Luft, Reinigung des elektrolytischen Sauerstoffs vom Wasserstoff u. umgekehrt, Aschenbestimmungen, z. B. in Elektrodenkohle, Elementaranalysen, Kohlenstoffbestimmung im Eisen nach LORENZ, Untersuchung von Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten etc. Zum Schlufs werden die Dimensionen und Preise einiger Typen der Röhrenöfen angegeben. — Im Anschlufs hieran demonstriert **Heraeus** einen durch ein Knallgasgebläse geheizten Röhrenofen aus Iridium, in welchem Temperaturen bis 2200° erreicht werden. In dem Ofen wird z. B. leicht Bergkrystall geschmolzen; die geschmolzene M. kann vom Glasbläser zur Herstellung von Gefäfsen aus reiner Kieselsäure benützt werden. (IX. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg. [9/5.*] Z. f. Elektrochemie 8. 509—12. 31/7.)

BODLÄNDER.

A. Trillat, *Apparat zur Untersuchung der Kontaktwirkungen. Die Platinspirale.* Der vom Vf. bei seinem Kontaktverf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 822; C. **1902**. I. 21) benutzte App. ist wie folgt zusammengesetzt. Der Hauptteil des App. ist eine die Platinspirale enthaltende, dünne, 10—15 cm lange, 8 mm weite, vertikale Glasröhre, die an ihrem oberen und unteren Ende mit je einem Metallrohr aus Messing oder Silber von 6 mm äufserem Durchmesser mit Hilfe von Kautschukstopfen verbunden ist. Die beiden Metallröhren stehen durch eine Platinspirale miteinander in Verb. Diese eben beschriebene Glasröhre (die „Oxydationskammer") ist von einem Kühlmantel, der mit Wasser gespeist werden kann, umgeben. Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in einem 100—500 ccm fassenden Kolben, der direkt oder indirekt geheizt wird und durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Dieser Stopfen trägt zwei Glasröhren, von denen die eine mit dem oberen Metallrohr verbunden ist und unterhalb des Stopfens endigt, während die andere bis auf den Boden des Kolbens geht und ins Freie führt oder auch mit einer mit H_2SO_4 oder Natronlauge gefüllten Waschflasche in Verb. gebracht werden kann. An der unteren Metallröhre ist durch einen doppelt durchbohrten Stopfen eine Vorlage befestigt, die durch die zweite Bohrung mit einer Reihe von Waschflaschen in Verb. steht. Vorlage u. Waschflaschen stehen in zerklopftem Eis. Die Einführung der zu untersuchenden Verb. in Dampfform in die „Oxydationskammer" erfolgt durch einen trockenen oder mit Wasserdampf beladenen Luftstrom. Die Platinspirale wird

durch den elektrischen Strom, der durch die beiden Metallröhren zu-, bezw. abgeleitet wird, zum Erglühen gebracht. — Der App. ist auch für die Unters. von auf Kontaktwirkung beruhenden Synthesen, z. B. von SO_3 aus SO_2 und Luft und von Ammoniumnitrat u. -nitrit aus NH_3 u. Wasserdampf, geeignet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 797—803. 5/8.) Düsterbehn.

P. N. Raikow, *Ein neues Aräopyknometer.* Die Aräopyknometer von Eichhorn (Chem.-Ztg. **14**. 36; C. **90**. I. 245) und von Vandenvyver (Chem.-Ztg. Rep. **20**. 13) haben den Nachteil, daß die zu untersuchende Fl. im Momente des Einfüllens in den Hohlraum des Aräometers genau dieselbe Temperatur haben muß, bei welcher die D. bestimmt werden soll, und das W., in welches das Aräometer eingetaucht wird, auch nicht vorübergehend eine etwas höhere Temperatur annehmen darf. Vf.'s neue Konstruktion vermeidet diesen Übelstand. Der App. (Fig. 22) besteht aus dem Senk- und Reservoirkörper *ot* und der Spindel *pl*. Von den 3 Teilen des Senkkörpers ist *o* die Beschwerung, *a* ein leerer Raum, *b* eine Eprouvette zur Aufnahme der Fl. Das obere Ende der letzteren *t* bildet den Hals des Senkkörpers. Die Spindel besteht aus der Röhre *c*, in deren Mitte ein dünnes Röhrchen *d* von 1 mm Durchmesser hindurchgeht und fest verschmolzen ist. Das Ende *l* ist trichterförmig erweiter, während das untere Ende als Stöpsel zu dem Senkkörper dient. Die Skala ist in der Röhre *c* eingeschlossen.

Fig. 22.

Man füllt *b* ungefähr bis *s*, setzt die Spindel fest auf, bringt das Aräometer in dest. W. der gewünschten Temperatur und schöpft nach einiger Zeit die Fl. mit Papier oder einer Kapillarpipette bis genau zum Strich *n* ab u. liest die D. der Fl. an der Skala ab. Durch Veränderung der Wassertemperatur, weiteres Abnehmen oder Hinzufügen von etwas Fl. kann man nach Einstellung auf die Marke *n* die D. auch bei anderen Temperaturen hintereinander bestimmen. (Chem.-Ztg. **26**. 704. 30/7. Chem. Lab. der Hochschule zu Sofia.) Woy.

C. Kippenberger, *Misch-, Trenn-, und Schüttelmaschine.* Vf. hat einen App. konstruiert, der durch Max Kähler und Martini, Berlin W. zu beziehen ist. Der App. dient zum Mischen und Ausschütteln spezifisch verschieden schwerer Fll. und zum Mischen und Extrahieren von trocknen gepulverten Substanzen, ferner zur Trennung spezifisch verschieden schwerer Fll., auch solcher, die sich in einem emulsionsartigen Zustande befinden, und schließlich zum gleichmäßigen Schütteln und Bewegen von Flüssigkeitsschichten. Er hat sich bei einjährigem Gebrauch vorzüglich bewährt. (Z. f. angew. Ch. **15**. 755—58. 29/7. [24/5.] Pharmaz.-chem. Lab. d. Univ. Königsberg i. Pr.) Woy.

Herm. Thiele, *Schmelzpunktbestimmungsapparat.* In einem Kupferklotz, der durch einen seitlich angebrachten Befestigungsstab in ein Stativ eingespannt werden kann, sind dicht neben einander bis etwa zur halben Tiefe des Klotzes Löcher eingebohrt, von denen eins zur Aufnahme eines Stabthermometers, das andere zur Aufnahme des Schmelzröhrchens dient. Zur Beobachtung des Schmelzens ist der Klotz senkrecht zu einer dieser Bohrungen am Ende derselben nochmals durchbohrt. Nach dem Einsetzen des beschickten Schmelzröhrchens und des Thermometers erhitzt man den App. durch eine unter den Stab oder den Klotz selbst gestellte Bunsenflamme. Durch Verschiebung derselben längs des Kupferstabes hat man die Temperatur-

steigerung vollkommen in der Gewalt. Die Substanz im Röhrchen erscheint vor dem Schmelzen dunkel, fast schwarz. Im Moment des Schmelzens hellt sich der Inhalt des Röhrchens plötzlich auf, so daſs der F. sehr scharf beobachtet werden kann.

Durch thermoelektrische Messungen hat sich Vf. davon überzeugt, daſs zwischen Schmelzröhrchen u. Thermometer ein in Betracht kommender Temperaturunterschied nicht besteht. Vertauscht man das Schmelzröhrchen mit einem zweiten Thermometer, so eignet sich der App. recht gut für rasch auszuführende Thermometervergleichungen. In vielen Fällen, z. B. bei Metallen u. Legierungen genügt es, den zu schmelzenden Körper einfach auf den Kupferklotz selbst zu legen, weshalb man praktisch auf den oberen Teil des App. ein Stück mäſsig dünnes Platinblech hart auflöten läſst. Der App. ist durch Franz Hugershoff-Leipzig zu beziehen. (Z. f. angew. Ch. 15. 780—81. 5/8. Dresden.) Woy.

A. Striebel, *Apparat zum automatischen Abmessen von Flüssigkeiten.* Eine tubulierte Vorratsflasche steht mit einer niedriger stehenden Flasche, welche einen dreifach durchbohrten Pfropfen hat, durch ein fast zum Boden dieser Flasche reichendes Rohr in Verb. und ist durch einen Quetschhahn absperrbar. Durch die zweite Öffnung geht ein U-förmig gebogenes Heberrohr, durch die dritte ein einfaches, kürzeres Glasrohr. Beim Öffnen des Quetschhahnes füllt sich die untere Flasche, das U-förmige Rohr beginnt schlieſslich als Heber zu wirken, man schlieſst den Quetschhahn, und es flieſst so viel Fl. durch den Heber ab, als sich zwischen dem Ende des Glasrohres und des Hebers befindet. Durch Ausprobieren kann man den App. auf ein bestimmtes Maſs einstellen. (Chem.-Ztg. 26. 705. 30/7. Zürich.) Woy.

L. Bongardt, *Neue Halter für Reagensgläser, Kochkolben, Glühtiegel etc.* Die Zangen halten durch eigene Federung die betreffenden Gefäſse fest, sind also vom Druck der Hand unabhängig. Sie sind von L. Morgenstern, Dresden-Striesen zu beziehen. (Chem.-Ztg. 26. 705. 30/7.) Woy.

E. Rogovin, *Ein neuer Molekulargewichtsbestimmungsapparat.* Vf. bespricht den in Fig. 23 abgebildeten, von Zikel konstruierten und *Pektoskop* genannten Gefrierpunktsbestimmungsapp., welcher vor den bisher gebräuchlichen App. groſse Vorzüge hat. Das Thermometer ist auf den Nullpunkt von destilliertem Schmelzw. eingestellt, was genauer ist, als die jedesmalige Einstellung, da Verss. von Koeppe u. a. gezeigt haben, daſs dest. W. infolge des CO_2-Gehaltes u. von Verunreinigungen stets unter 0° gefriert. Durch einen Rührmechanismus wird ein Durchrühren der Untersuchungsfl. mit Luft verhindert. Das Gefrieren geht sehr rasch vor sich, und es genügen 6—8 ccm Fl. Hierdurch wird ein Verdünnen der Probefl. unnötig gemacht, das immer inkorrekt ist. Vf. hält das Zikel'sche Pektoskop für das empfehlenswerteste Präzisionskryoskop. Zu beziehen durch Gebr. Muencke-Berlin NW. (Chem.-Ztg. 26. 732. 6/8.) Woy.

P. N. Raikow, *Über einige Laboratoriumsapparate.* 1. Verbesserter *Eistrichter.* Bisher wurde die Fl. im Trichter nur von den Seiten gekühlt. Vf. versieht den Trichter mit einem Deckel, welcher durch eine obere Öffnung mit einer Kältemischung gefüllt wird. — 2. *Heiſsdampftrichter.* Ein doppelwandiger Trichter aus Kupfer oder Nickel ist mit einem ebenfalls doppelwandigen Deckel versehen, welcher durch einen seitlichen Stutzen mit einem Stutzen des Trichters vermittelst Kautschukschlauches verbunden wird. Durch einen zweiten Stutzen wird in den Deckel Dampf eingeleitet, der auch den Trichtermantel durchströmt und an einer unteren Öffnung desselben austritt. Dieser Trichter ist besonders zum Heiſsfiltrieren feuergefährlicher Fll. geeignet. — 3. *Chamäleonbürette.* Die Gay-Lussac'sche Bürette ist dahin geändert, daſs das Ausfluſsröhrchen sich am oberen Teil der Bürette fast

unmittelbar über dem Anfange der Teilung befindet. — 4. *Wasch- und Absorptionsflasche.* Vf. hat (Chem.-Ztg. **14.** 235; C. **90.** I. 629) eine Flasche beschrieben, welche unter Umständen dem zu waschenden Gase die Flasche zu passieren gestattet, ohne mit der Waschflasche in Berührung zu kommen. Fig. 24 ist eine Verbesserung dieser Flasche. Einleitungsrohr *a'* und Stopfen *a* sind aus einem Stück. *rr* ist ein Sammelraum, in den das auszuwaschende Gas zuerst hinaufsteigt, um von dort durch die Seitenlöcher *l* weiter zu gehen. Der Stöpsel *a* hat ein horizontales Durchleitungsrohr *o*, welches genau in Kommunikation mit den Ansatzröhrchen *m* und *n* stehen kann. Durch das Loch *g* kann *a'* in Verb. mit *m* treten, ebenso durch die Rinne *c* das Innere der Flasche *s* mit *n*. In der gezeichneten Lage geht das Gas durch die Flasche, bei einer Drehung des Stopfens um 45° kommuniziert *o* mit *m* und *n*, so daſs das Gas direkt weiter geht. — 5. *Flasche zum Auswaschen von Gasen* mit fliefsendem Wasser. In Fig. 25 strömt durch *p* Wasser ein, durch *q* aus.

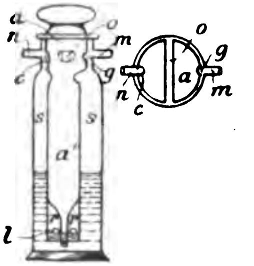


Fig. 24.

Fig. 23.

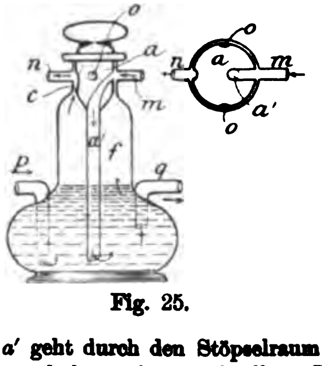


Fig. 25.

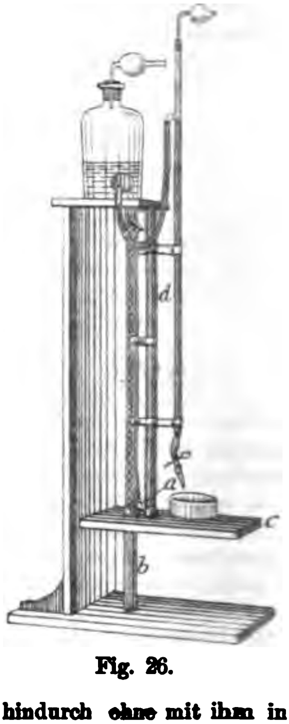


Fig. 26.

Das Durchleitungsrohr *a'* geht durch den Stöpselraum *a* hindurch ohne mit ihm in Verbindung zu stehen, und kann in unmittelbare Verb. mit *m* gebracht werden. Das Innnere des hohlen Stöpsels *a* ist ein für sich abgeschlossener Raum mit zwei sich gegenüberstehenden Löchern *o*, welche gleichzeitig mit *m* und *n* in Verb. gebracht werden können. Zum Ausströmen der Gase aus der Flasche hat der Stöpsel die Rinne *c*. Durch Drehen des Stöpsels um 45° können die Gase direkt weitergeführt werden. — 6. *Vorstofs* mit Ansatzröhrchen. Durch Versehen eines gewöhnlichen Vorstofses mit einem seitlichen Ansatzröhrchen ist seine Verwendung zum Auffangen von Destillaten auch in kleinen Flaschen bei Benutzung des Vakuums oder beim Destillieren bei Abschluſs der Luft bedeutend erleichtert. (Chem.-Ztg. **26.** 732—34. 6/8. Chem. Lab. d. Hochschule zu Sofia.) Woy.

W. Schmidt, *Titrierapparat mit automatischer Nullpunkteinstellung durch Verschiebung der Bürette.* Die Bürette (Fig. 26) ist durch zwei Klemmen an dem Stabe *d* befestigt, der an seinem unteren Ende das Titriertischchen *c* trägt. Der Stab *d* ist beweglich und läuft in zwei Führungen, die an dem Stabe *b* befestigt sind. *b* ist fest, hat oben ein Rädchen, über welches die Zugvorrichtung läuft. Senkt man das Tischchen, so füllt sich die Bürette, um sich beim Heben bis zum Nullpunkt zu entleeren. Der App., auch für zwei Büretten eingerichtet, ist von Julius Brückner & Co., Ilmenau, zu beziehen. (Chem.-Ztg. **26**. 734. 6/8.) Woy.

W. Gladbach, *Scheibenkühler System Parobek.* Eine Anzahl scheibenförmiger Hohlkörper wird durch kurze Rohrstutzen und Muffen zu einem System vereinigt und auf ein Traggerüst einfachster Konstruktion aufgereiht. Diese Anordnung ersetzt vollständig die früheren Kühlschlangen, hat aber den großen Vorteil, daß bei einer event. Beschädigung nur die beschädigte Scheibe ersetzt zu werden braucht, und die Teilbarkeit des App. einen sicheren und bequemen Transport gewährleistet. Der Scheibenkühler wird von der Firma Deutsche Steinzeugwarenfabrik, Friedrichsfeld-Baden, gefertigt. (Chem.-Ztg. **26**. 735. 6/8.) Woy.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Geoffrey Martin, *Mathematischer Ausdruck des Valenzgesetzes.* Trägt man als Abszisse die Gruppenzahl der Elemente (1—8 nach Mendelejeff), als Ordinate die Valenzzahl mit Berücksichtigung der doppelten Valenz auf (1-wertig und 7-wertig, 2 und 6 etc.), so erhält man zwei sich schneidende Linien. Die erste wird durch die Gleichung $v - n = 0$, die zweite durch $v + n - 8 = 0$ dargestellt (v = Valenzzahl, n = Gruppenzahl). Aus beiden zusammen folgt:

$$v^2 - n^2 - 8(v - n) = 0$$

als (allerdings nur für mittlere Atomgewichte und gewöhnliche Temperatur streng gültiger) mathematischer Ausdruck für die Änderung der Valenz mit der Stellung im periodischen System. Nach diesem Ausdruck müssen die Alkalimetalle neben 1-Wertigkeit noch 7-Wertigkeit besitzen etc. Da allgemein der Satz gilt, daß Elemente mit ihrer größten Valenz Radikalen gegenüber reagieren, die gleicher elektrischer Natur sind und mit ihrer niedrigsten entgegengesetzten Radikalen gegenüber, so ist die Mehrwertigkeit der Alkalimetalle hauptsächlich in Verbb. mit Metallen, also in Legierungen, zu erwarten. Vf. führt Beispiele für die verschiedene Wertigkeit einiger Metalle an, von denen hier nur die Reihe über Na wiedergegeben sei: $NaHg_2$, $NaCd_2$, Na_2Pb, Na_3Bi, Na_3Sb, Na_3As, Na_4Sn. Zum Schluß leitet Vf. aus der obigen Gleichung noch den Satz von Mendelejeff ab, daß die Totalvalenz eines Elements gegenüber H u. O (als Elementen von entgegengesetztem elektrischen Zeichen) 8 beträgt, und daß keine Beschränkungen bezüglich des Wertes von v existieren. (Chem. News **86**. 64—65. 8/8. [31/5.] Berlin. Univ.) Mittasch.

Morris W. Travers, **George Senter** und **Adrien Jaquerod**, *Temperaturmessungen.* I. Druckkoeffizienten von H und He, von **Travers** u. **Jaquerod**. Die Vff. haben aus den Drucken, welche eine bestimmte Menge H und He mit konstantem Volum bei 0° und 100° ausübt, unter Anbringung aller erforderlichen Korrekturen (Kapillarkorrektion, „toter Raum", Ausdehnung des Glases etc.) den Druckkoeffizienten für 1° berechnet. Das Gas war in einer Kugel eingeschlossen, die durch eine Kapillare mit einem evakuierten Manometer in Verb. stand; ein Wassermantel, der durch einen rasch fließenden Strom auf einer innerhalb 0,02° konstanten Temperatur gehalten wurde, umgab die Quecksilbersäule und den „toten Raum".

Die Messungen wurden mit zwei verschiedenen Anfangsdrucken (gegen 700 u. 520 mm) ausgeführt. Bei den höheren Drucken zeigten beide Gase den mittleren Druckkoeffizienten 0,00366255 = 1/273,03 (nach CHAPPUIS 0,00366254); bei den niedrigeren Drucken war die Übereinstimmung der einzelnen Messungen etwas weniger gut, jedoch ohne dafs der Mittelwert erhebliche Abweichungen zeigte.

II. Dampfdruck des flüssigen O, von **Travers, Senter** und **Jaquerod.** Die üblichen Bestimmungen des Kp. des fl. O (mittels Eintauchens des Thermometers in die Fl.) leiden unter dem Übelstand, dafs die Fl. ungleichmäfsig siedet, wenn nicht ein rascher O- (oder Luft-) Strom durchgeleitet wird. Die Vff. senkten ein H-, bezw. He-Thermometer von der oben beschriebenen Art zusammen mit einer Kugel, die eine geringe Quantität reinen (aus $KMnO_4$ gewonnenen) O enthielt und mit einem Barometer verbunden war, in ein Vakuumgefäfs mit fl. Luft (oder O), durch welche ein rascher Luftstrom ging. Gleichzeitige Ablesungen am Thermometer und Barometer ergaben den Dampfdruck des O bei Temperaturen zwischen 80° und 90° absolut (je nachdem die Luft im Vakuumgefäfs mehr oder weniger reich an O war). In diesem Bereich waren die Temperaturangaben des He-Thermometers um 0,1° höher als die des H-Thermometers. Dafs OLSZEWSKI gleiche Zahlen mit beiden erhielt, ist vielleicht auf Spuren von A oder anderen Beimischungen zurückzuführen. Folgende Tabelle giebt die gemessenen Werte:

Dampfdruck des flüssigen O in mm	Temperaturen an der H-Skala	Temperaturen an der He-Skala	Dampfdruck des flüssigen O in mm	Temperaturen an der H-Skala	Temperaturen an der He-Skala
800	90,60°	90,70°	500	86,29°	86,39°
760	90,10°	90,20°	400	84,39°	84,49°
700	89,33°	89,43°	300	82,09°	82,19°
600	87,91°	88,01°	200	79,07°	79,17°

III. Dampfdruck des flüssigen H, von **Travers** und **Jaquerod.** Nach der Methode von TRAVERS (Philos. Mag. **27**. 412; C. **1901**. I. 993) wurden innerhalb $^1/_2$ Stde. 400 ccm fl. H erhalten, indem ein H-Gasometer mit einem Gefäfs verbunden war, das durch fl. Luft (8 l) gekühlt wurde. Da die latente Verdampfungswärme des H sehr grofs ist, tritt nach dem Vorkühlen in fl. Luft nicht leicht ein gröfserer Verlust durch Verdampfen ein; auch ist fl. H aus dem Grunde leichter zu handhaben als O, weil er nicht in gleicher Weise Siedeverzug zeigt. Die Bestimmungen wurden in analoger Weise wie unter II. ausgeführt. Die Angaben der beiden Thermometer differierten hier stärker (um 0,2°), was die Vff. darauf zurückführen, dafs der kritische Punkt des H bei etwa 35°, der des He bei etwa 10° absolut liegt. Näheres zeigt die Tabelle:

Dampfdruck des flüssigen H in mm	Temperaturen an der H-Skala	Temperaturen an der He-Skala	Dampfdruck des flüssigen H in mm	Temperaturen an der H-Skala	Temperaturen an der He-Skala
800	20,41°	20,60°	400	18,15°	18,35°
760	20,22°	20,41°	300	17,36°	17,57°
700	19,93°	20,12°	200	16,37°	16,58°
600	19,41°	19,61°	100	14,93°	15,13°
500	18,82°	19,03°	50	—	14,11°

Aus den Anmerkungen ist folgendes hervorzuheben: Der F. des H (mit dem He-Thermometer gemessen) ist 14,1° (nach DEWAR 16°). Reiner H wurde mit Hilfe von Pd-Schwamm erhalten, reines He aus Cleveïtgas, das von A und Kr dadurch

befreit wurde, daſs man es durch ein in fl. H befindliches Schlangenrohr streichen lieſs. — Der Dampfdruck von festem Neon beträgt (nach dem He-Thermometer) bei 15,65° absolut 2,4 mm, bei 20,4° 12,8 mm; da sich derselbe auch bei längerer Verdampfung nicht ändert, so ist Ne eine homogene Substanz. — Aus den Beziehungen zwischen Kp. und kritischem Punkt in der He-A-Gruppe wird gefolgert, daſs der kritische Punkt von He bei etwa 10,5° absolut, der Kp. bei 6° liegt. — In einer Versuchsreihe wurde He innerhalb eines Gefäſses, das in fl. (bezw. festem) H stand, zusammengepreſst; bei schätzungsweise 13° absolut (einem Dampfdruck des festen H von 5 mm) lieſs sich He auf 60 Atmosphären zusammenpressen, ohne daſs Verflüssigung eintrat. (Chem. News **86**. 61—64. 8/8. [Auszug aus einem Bericht an die Royal Society 19/6.*].) Mittasch.

B. D. Steele, *Eine genaue Bestimmungsmethode der Zusammendrückbarkeit von Dämpfen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 317.) Der vom Vf. benutzte App. ist durch mehrere Abbildungen illustriert. (J. Chem. Soc. London **81**. 1076—86. August. London. University College. Chem. Lab.) Fahrenhorst.

A. Leduc, *Das elektrochemische Äquivalent des Silbers.* Die Differenzen, welche die Bestimmungen des Äquivalentes durch verschiedene Forscher unter einander aufweisen, sind zu einem guten Teil darauf zurückzuführen, daſs mit kleinen Mengen (unter 2 g) gearbeitet wurde, während Vf. 30 g zur Wägung brachte. Im übrigen hängen die Resultate von verschiedenen Bedingungen ab. Ein Bad mit neutraler $AgNO_3$-Lsg. von n. Konzentration, mit einer anodischen Stromdichte unter 0,002 *c g s.* (die kathodische ist ohne Einfluſs) zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche B. von HNO_3 an der Anode; die Ag-Ausbeute ist hier normal. Bei höherer anodischer Stromdichte, geringerer Konzentration u. höherer Temperatur bildet sich an der Anode HNO_3, die einen Ag-Verlust an der Kathode zur Folge hat; ein von vornherein saures Bad bewirkt natürlich auch Verluste. Die anfängliche Zufügung von Ag_2O zum Zweck der Neutralisation der gebildeten HNO_3 (Verf. von Patterson u. Guthe) kann bei mittleren Stromstärken von Nutzen sein, doch tritt bei längerer Versuchsdauer leicht eine Erschöpfung an Ag_2O ein. Bei den vom Vf. gewählten Versuchsbedingungen, die eine Genauigkeit von $^1/_{10000}$ gewähren, ist ein Zusatz von Ag_2O unnötig. Für die erwähnten Einflüsse der Temperatur, Stromdichte, Acidität und Konzentration giebt Vf. einige zahlenmäſsige Belege. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 237—40. [28/7.*].) Mittasch.

H. N. Morse und **J. C. W. Frazer**, *Die Darstellung von Zellen zur Messung hoher osmotischer Drucke.* In Fortsetzung der früheren Verss. von Morse u. Horn (Amer. Chem. J. **26**. 80; C. **1901**. II. 452) sind Vff. bemüht gewesen, eine Zelle zu konstruieren, welche auch zur Messung des höchsten osmotischen Druckes einer normalen Zuckerlsg. ausreicht. Es ist ihnen gelungen, bis auf einen Druck von 31,5 Atmosphären zu kommen, obwohl die Zelle immer noch nicht den gewünschten Grad der Vollkommenheit besitzt. Vff. beschreiben die früher, sowie die jetzt von ihnen angewandte Zellenform und besprechen eingehend die Mängel einer jeden und die Konstruktionsschwierigkeiten. Auf die durch mehrere Figuren veranschaulichten Einzelheiten kann hier nur hingewiesen werden. — Es wurden auch eine Anzahl Bestimmungen des osmotischen Drucks einer halbnormalen und einer normalen Zuckerlsg. ausgeführt, welche ergaben, daſs im ersteren Falle der osmotische Druck bei Temperaturen um 20° 13—14, im zweiten Falle etwas über 31,4 Atmosphären beträgt. (Amer. Chem. J. **28**. 1—23. Juli. [Juni.] Johns Hopkins Univ. Chem. Lab.) Fahrenhorst.

F. Foerster und **E. Müller**, *Zur Kenntnis der Elektrolyse, zumal der Alkalichloride, an platinierten Elektroden.* Über einen Teil der Unterss. ist schon früher

berichtet worden (Z. f. Elektrochemie 8. 8; C. 1902. I. 379). Verss. über den Einflufs der Platinierung auf die Elektrolyse neutraler Alkalichloridlsgg. ohne oder mit Chromatzusatz ergaben im Gegensatz zu der von LORENZ und WEHRLIN (Z. f. Elektrochemie 6. 389. 408. 419. 437. 445. 461; C. 1900. I. 746) vertretenen Auffassung, dafs auch an platinierter Elektrode Chlorate entstehen. Wiewohl die Platinierung der Anode eine Spannungsverminderung von 0,5 Volt ergiebt, erfolgt die Chloratbildung in etwa der gleichen Stromausbeute an platinierter wie an glatter Anode. Die Platinierung ist nur auf die der Chloratbildung vorangehenden elektrolytischen Vorgänge von Einflufs. An platinierter Elektrode erfolgt die Sauerstoffentwickelung später als an glatter. Die maximale Hypochloritmenge ist an ihnen gröfser. Die Chloratbildung kann erst einsetzen, sowie die Sauerstoffentwickelung beginnt. Da das an glatter Elektrode eher geschieht, bildet sich auch an ihr eher Chlorat. Nachdem aber auch an platinierter Elektrode der maximale Hypochloritgehalt erreicht ist, beginnt Sauerstoffentwickelung und Chloratbildung. Die Platinierung wirkt nicht dadurch ein, dafs das Platinmohr katalytisch das Hypochlorit zerlegt unter Sauerstoffentwickelung und Chloratbildung. Die rein katalytische Platinmohrwirkung ist, wie besondere Verss. ergaben, eine zu geringe, u. es wird durch sie weit weniger Chlorat erzeugt als bei der Elektrolyse.

Um sich von den Schwankungen der Spannung an der Kathode unabhängig zu machen, verwandten die Vff. platinierte Kathoden. Es ergiebt sich an platinierten Anoden bei Stromdurchgang eine um 0,75—0,92 Volt geringere Spannung als an glatten. Sowie man aber den Strom unterbricht, zeigen beide Elektroden gleiche Polarisation. Um über die Ursachen der Spannungsdifferenz an platinierten und glatten Anoden weiteren Aufschlufs zu gewinnen, untersuchten die Vff. auch die Anodenspannungen in Lsgg. von Schwefelsäure, Natronlauge u. in alkalischen Jodkaliumlsgg. In Lsgg. von Schwefelsäure und Natronlauge ist im grofsen u. ganzen der Einflufs der anodischen Platinierung auf die Klemmenspannung der gleiche, wie bei Chlornatriumlsgg. Es zeigt sich, dafs man an platinierten Elektroden mit Strömen von 0,1 Amp. Natronlauge elektrolysieren kann, ohne dafs die Klemmenspannung 1,89 Volt überschreitet. An glatten Elektroden sind nach NERNST und GLASER zur Durchführung praktischer Elektrolysen Mindestspannungen von 2,0 Volt für Natronlauge und von 1,9 Volt für Schwefelsäure nötig. Diese stärkeren Spannungen sind an platinierten Elektroden nicht erforderlich. Es treten aber auch an ihnen keine Spuren von aktivem Sauerstoff, weder in Natronlauge, noch in Schwefelsäure, auf. In Chloridlsgg. dagegen, wo ein starkes Oxydationsmittel, die unterchlorige S., entsteht, ist das hohe Potential mit durch dieses bestimmt und nur zum Teil durch die Elektrode.

Als Ursache des Spannungsunterschiedes an glatter und platinierter Elektrode könnte man die geringere Konzentrationsverminderung der Lsg. in unmittelbarer Nachbarschaft der platinierten Elektrode ansehen, weil diese eine gröfsere Oberfläche besitzt. Es müfste aber das Verhältnis der Konzentrationen an der arbeitenden glatten und platinierten Elektrode etwa $10^{16}:1$ sein, wenn dadurch die Spannungsunterschiede erklärt werden sollten. Auch müfste derselbe Spannungsunterschied sich bei jeder Art der Elektrolyse herausstellen. Verss. mit Elektrolyse von alkal. Jodkaliumlsgg. ergaben aber, dafs, solange an der Anode nur Jodat entsteht u. kein freier Sauerstoff, die Unterschiede zwischen glatten und platinierten Elektroden nur etwa 0,07 Volt betragen. Dagegen wird der Spannungsunterschied sehr beträchtlich und erreicht etwa dieselbe Höhe wie bei der Chloridelektrolyse, sowie Sauerstoffentwickelung einsetzt. Die Gasentwickelung ist also mit dem Auftreten der Spannungsunterschiede verknüpft. Sie kann diese dadurch bedingen, dafs die Elektrode sich mit einer dünnen Gasschicht bedeckt, die den Widerstand erhöht; wenn diese Schicht an glatter Elektrode dicker ist als an platinierter oder sich

überhaupt nur an jener bildet, so kann sie einen auf Erhöhung des Gliedes *iw* zurückzuführenden grofsen Spannungsaufwand bedingen. Es ist aber auch die andere Möglichkeit vorhanden, dafs an der glatten Anode Sauerstoff in erheblich höherer Konzentration okkludiert wird. In beiden Fällen würde dieser Zustand schnell nach Unterbrechung des Stromes verschwinden, u. es würde sich so erklären, dafs zwischen Klemmenspannung und Polarisation so erhebliche Unterschiede bestehen. An platinierter Elektrode steigt bei lange andauernder Beladung die Spannung an, ohne je den Wert zu erreichen, den sie an glatter Elektrode schnell annimmt. Diese Zunahme könnte durch Zunahme des okkludierten Sauerstoffs erklärt werden. — Das Auftreten der verschiedenen bei der Elektrolyse von neutralen Alkalichloridlsgg. entstehenden Prodd. und ihre Mengenverhältnisse an glatten u. platinierten Elektroden lassen sich aus den theoretischen Bedingungen für die Entladung von Chlor, von Sauerstoff und für die elektrolytische und die rein chemische B. von unterchloriger S., sowie aus den Spannungsverhältnissen befriedigend erklären. (IX. Hauptvers. der Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg. [9/5.*]; Z. f. Elektrochemie 8. 515 bis 540. 31/7.) Bodländer.

F. Haber, *Über Legierungspotentiale und Deckschichtenbildung. Zugleich ein Nachtrag zu der Mitteilung über Kathodenauflockerung und Zerstäubung.* (Vgl. Haber u. Sack, Z. f. Elektrochemie 8. 245; C. **1902**. I. 1388.) Herschkowitsch fand (Z. physik. Ch. **27**. 443; C. **98**. II. 849), dafs das Potential von Legierungen von Kupfer mit 23,7% Zink u. weniger dem des reinen Kupfers gleich ist. Er nimmt an, dafs die B. einer Kupferdeckschicht in diesem Falle nicht eintritt, dafs also wirklich die Legierung das gleiche Potential hat wie reines Kupfer, und dafs nicht sich beim Eintauchen in die Lsg. von der Oberfläche das Zink ausgelöst hat, so dafs reines Kupfer mit der Lsg. in Berührung blieb. Vf. hat gemeinsam mit Sack die Beobachtung gemacht, dafs Legierungen von Blei oder Zinn mit Natrium die Spannung des reinen Bleis oder Zinns bei —80° in Natronlauge zeigen. Hier liegt aber sicher die B. einer Deckschicht vor, da dieselben Legierungen aus Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur Wassertoff entwickeln, während reines Blei oder Zinn das nicht thun. Wegen dieser Wasserstoffentwickelung haben die Legierungen bei gewöhnlicher Temperatur auch ein unedleres Potential, da die Gasentwickelung immer neue Oberflächen der frischen Legierung mit der Lsg. in Berührung bringt und so die B. der Deckschicht verhindert. Bei —80° findet keine Gasentwickelung statt, und deshalb bildet sich dabei eine Deckschicht. Bei Zunahme des Natriumgehaltes der Legierungen treten zwei Potentialsprünge auf: bei der Aufnahme der ersten Mengen Natrium unter B. der Verbb. Bleinatrium oder Zinnnatrium, die das Wasser unter ruhiger Wasserstoffentwickelung zersetzen, u. ein zweiter bei dem Übergang von den Legierungen, die das W. ruhig zersetzen, zu denen, die es unter Zerstäubung zersetzen.

Eine Vorstufe der Zerstäubung ist die Auflockerung. Platin zeigt, wie in Berichtigung einer Angabe des vorigen Referates bemerkt sei, keine Verstäubung, sondern eine Auflockerung. Unentschieden ist es noch, ob die kathodische Verstäubung oder Auflockerung, die Blei und Wismut in SS. zeigen, in analoger Weise wie die Verstäubung in Natronlauge auf Natriumlegierungen, auf B. von Wasserstoffverbindungen zurückzuführen ist. Diese Annahme hat aber manche Wahrscheinlichkeitsgründe für sich. Die Verss. von Billitzer (S. 250) sprechen nicht gegen diese Ansicht. Was Billitzer beobachtet hat, sind keine kolloidalen Metalle, sondern es sind die bei der Elektrolyse von Silber u. Quecksilbersalzlsgg. mit hohen Spannungen von ihm erhaltenen Sole solche von Silber- und Quecksilberverbb., die durch die Reduktion der Nitrate zu Ammoniak zustandegekommen sind. (Z. f. Elektrochemie 8. 541—52. 8/8. Karlsruhe.) Bodländer.

Charles F. Mabery u. **Albert H. Goldstein**, *Über die spezifische Wärme und*

Verdampfungswärme der Paraffin- und Methylenkohlenwasserstoffe. Vf. bestimmten die spezifische Wärme einer Anzahl KW-stoffe der Reihen C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4} und ebenso einer Anzahl roher Petroleumsorten. Die Bestimmungen wurden mittels eines BUNSEN'schen Eiskalorimeters ausgeführt. In der Paraffin- u. Methylenreihe ergab sich ein gleichmäſsiges Abnehmen der spezifischen Wärme mit steigendem Molekulargewicht; die normalen KW-stoffe scheinen ferner höhere spezifische Wärmen zu besitzen, als ihre Isomeren. Es scheint in beiden Reihen eine konstante Beziehung analog dem NEUMANN'schen Gesetz zu existieren. Multipliziert man die spezifische Wärme mit dem Molekulargewicht u. dividiert das Prod. durch die Anzahl der Atome im Molekül, so erhält man für jede der Reihen einen konstanten Wert, welcher bei den KW-stoffen der Formel C_nH_{2n+2} im Mittel 2,23 beträgt.

Von einigen Paraffin- u. Methylen-KW-stoffen wurden ferner Bestimmungen der Verdampfungswärme ausgeführt, welche in beiden Reihen ein rapides Fallen mit ansteigendem Molekulargewicht ergaben. (Amer. Chem. J. **28**. 66—78. Juli. Case School of Applied Science. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

Frederick G. Donnan und **Henry Bassett jun.**, *Die Farbenveränderungen der Chloride des Kobalts und einiger anderer Metalle vom Standpunkt der Elektroaffinitätstheorie.* (J. Chem. Soc. London **81**. 939—56. August. London. W. C. University College. Chem. Lab. — C. **1902**. II. 320.) FAHRENHORST.

Harry Medforth Dawson, *Die Lösungseigenschaften von Flüssigkeitsgemischen in Beziehung zu dem chemischen Charakter und den Lösungseigenschaften ihrer Komponenten.* Die Lösungseigenschaften gemischter Fll. lassen sich am einwandfreiesten mittels der Bestimmung der Löslichkeit von Gasen studieren. Anstatt dessen ist es bequemer, das Verteilungsverhältnis einer festen Substanz zwischen nicht mischbaren Fll. zu untersuchen, da dasselbe durch gleich einfache Gesetze reguliert wird, wie die Absorption von Gasen in Fll. Vf. hat daher das Verteilungsverhältnis von Jod zwischen W. einerseits und Mischungen von CS_2, Bzl., Toluol, Chlf., CCl_4 und Lg. andererseits bestimmt. Die aus der geringen Konzentration des Jods in der wss. Lsg. sich ergebenden Schwierigkeiten wurden durch Anwendung einer Jodkaliumlsg. überwunden. Der Gleichgewichtszustand einer Lsg. von Jod in KJ wird durch die Gleichung $KJ + J_2 \rightleftarrows KJ_3$ ausgedrückt. Hat man nun die Gleichgewichtskonstante K bestimmt, so kann man aus der Konzentration des Gesamtjods und des Jodkaliums in einer solchen Lsg. die Konzentration des freien Jods berechnen.

Es wurden nur verd. Lsgg. untersucht, und in fast allen Fällen erwies sich der gefundene Wert des Verteilungskoeffizienten geringer, als der aus der Mischungsregel berechnete. Das Resultat entspricht den früher gemachten Beobachtungen über die Löslichkeit von Substanzen in gemischten Fll. (vgl. BRUNER, Z. physik. Ch. **26**. 145; C. **98**. II. 255). Nur bei Mischungen von Bzl. mit CS_2 u. Toluol mit CS_2 war der gefundene Wert höher als der berechnete, u. bei Bzl.-Toluolmischung stimmen beide Werte überein. Die Abweichungen von der einfachen Mischungsregel sind im allgemeinen gröſser, wenn eine kleine Menge einer Fl. von hohem Lösungsvermögen zu einer groſsen Menge einer solchen von geringem Lösungsvermögen hinzugefügt wird, als im umgekehrten Fall. Besitzen beide Fll. annähernd dasselbe Lösungsvermögen, so zeigt sich das Maximum der Abweichung bei Mischungen, welche gleiche Volumteile beider Komponenten enthalten. (J. Chem. Soc. London **81**. 1086—97. August. Leeds. The Yorkshire College.) FAHRENHORST.

Alfred Coehn, *Ein Beitrag zur Oxoniumtheorie.* Zur Entscheidung der Frage, ob Dimethylpyron mit Salzsäure ein Salz bildet, das den Ammoniumsalzen analog

ist, oder eine nur in festem Zustande existenzfähige Molekularverb., wurde die Wanderung des Dimethylpyrons in salzsaurer Lsg. unter dem Einfluſs des elektrischen Stromes untersucht. Es ergab sich, daſs Dimethylpyron mit den Wasserstoffionen zur Kathode wandert. Diese Wanderung kommt, wie besondere Versuche ergaben, nicht etwa durch bloſse Diffusion oder durch elektrische Endosmose durch Membranen zustande. Es liegt also ein Beweis vor, daſs thatsächlich stickstofffreie Sauerstoffverbb. mit SS. Salze bilden können, die auch in Lsg. beständig sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2673—77. 26/7. Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) BODLÄNDER.

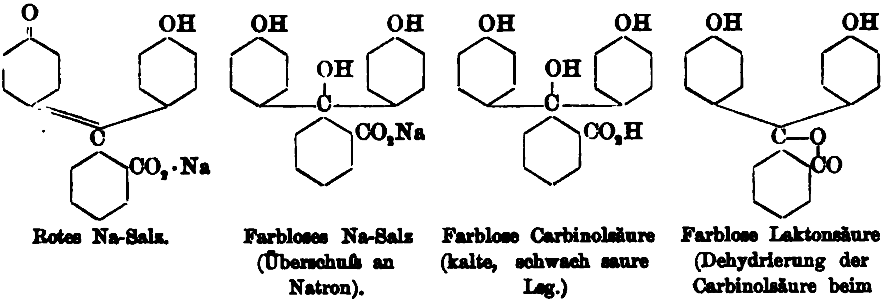
Ed. Mallet u. **L. Friderich**, *Numerische Untersuchungen über die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten. Über eine Ausdehnungsformel der Flüssigkeiten.* Für das Volum einer Fl. bei der Temperatur t hat AVENARIUS (Bull. Acad. St. Pétersb. **24**. 525) die Formel aufgestellt:

$$v = c - d \log (t_c - t),$$

worin c und d Konstanten sind, t_c die kritische Temperatur bedeutet. Die Vff. prüften diese Formel an mehreren Fettsäureestern, KW-stoffen, halogenierten KW-stoffen und Zinnchlorid, wobei aber statt der kritischen Temperatur eine aus den Beobachtungen abgeleitete willkürliche Konstante A eingesetzt wurde. Es läſst sich durch die Formel die Wärmeausdehnung der Fll. in einem groſsen Temperaturintervall ausdrücken. Bei hohen Temperaturen, etwa 30—40° unter der kritischen Temperatur, ist die Formel nicht mehr anwendbar. Die Konstante A ist der kritischen Temperatur sehr nahe, aber etwas gröſser als sie. Bei allen untersuchten Fll. stehen die Werte $c:d$ in dem konstanten Verhältnis 3,78 : 1. Die Formel von AVENARIUS ist zum Ausdruck des Volums der Fll. jedenfalls weit geeigneter als die allgemeine Interpolationsformel $v_t = v_0(1 + at + bt^2 + ct^3)$. (Arch. Sc. phys. nat. Genève **14**. 50—58. Juli. Genf. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) BODLÄNDER.

Arthur G. Green, *Ionenphänomene bei Farbstoffen.* Der Vf. teilt einige Beobachtungen mit, welche dafür sprechen, daſs das Auftreten und Verschwinden der Färbung in der Triphenylmethangruppe von dem Übergang eines Carbinols in eine chinoide Verb. herrühren, dagegen eine Deutung als Ionenphänomene kaum zulassen.

A. Wenn eine stark wss. Lsg. von *Phenolphtaleïn* nahezu völlig von einem Überschuſs an Natronlauge entfärbt und dann mit k. W. verdünnt wird, so kann der Überschuſs an Natronlauge mit verd. Essigsäure vollständig neutralisiert werden, ohne daſs dadurch eine Verstärkung der Farbe eintritt. Setzt man Essigsäure bis



Rotes Na-Salz. | Farbloses Na-Salz (Überschuſs an Natron). | Farblose Carbinolsäure (kalte, schwach saure Lsg.) | Farblose Laktonsäure (Dehydrierung der Carbinolsäure beim Erhitzen).

zur schwach sauren Rk. hinzu, so entsteht eine vollständig farblose Lsg., welche, wenn wieder schwach alkalisch gemacht wird, die schwache Nelkenfarbe der ursprünglichen Lsg. annimmt. Wenn dagegen die farblose, schwach saure oder neutrale Lsg.

zum Sieden erhitzt, wieder abgekühlt und dann alkalisch gemacht wird, so entsteht die satte Rotfärbung des Phenolphtaleïnnatriumsalzes. Man kann außerdem beobachten, daſs die kalte, schwach saure Lsg., die ursprünglich klar war, nach dem Erhitzen und Wiederabkühlen eine kleine Menge eines weiſsen Nd. enthält. — Rührte das Verschwinden der roten Farbe in stark alkal. Lsg. von dem Rückgang der Dissociation her, so müſste bei der Neutralisation des Überschusses an Alkali die Farbe wiederkehren, was nicht der Fall ist. Dagegen geben die vorstehenden Formeln eine einfache Erklärung aller Vorgänge.

Die Carbinolsäure zeigt deutlich eine gröſsere Neigung zur Anhydridbildung zwischen dem Carbinolhydroxyl und CO_2H, als zwischen dem ersteren und dem phenolischen OH, und führt daher eher zur B. eines farblosen Laktons, als zur B. einer gefärbten chinoiden Verb. Andererseits dürfte durch den Zusatz von NaOH zu dem Lakton das letztere als direkt in ein chinoides Na-Salz umgelagert erscheinen, ohne Zwischenbildung des Carbinols, möglicherweise durch direkte Überführung des Na-Atoms vom Phenol- zum Laktonsauerstoff.

B. Wenn *Fuchsin*, *Krystallviolett* oder *Malachitgrün* in der gerade genügenden Menge Salzsäure aufgelöst werden, um eine rein orangegelbe Lsg. zu erzeugen, so behält die Fl. (welche, wenn mit W. verdünnt, sofort rot, bezw. violett, grün wird) ihre gelbe Farbe bei der Verdünnung mit gesättigter Kochsalzlsg. Ferner, wenn die gelbe, saure Lsg. mit W. so lange verdünnt wird, bis die Färbung des eigentlichen Farbstoffs erscheint, so wird diese Färbung auf Zusatz von Kochsalz oder anderen Metallchloriden zur Lsg. wieder in Gelb verwandelt. Metallchloride wirken also ebenso wie ein starker Säureüberschuſs auf die Farbe der Lsg. Zusatz von Natriumacetat zur gelben Salzlsg. bewirkt das Wiederauftreten der roten, violetten und grünen Farbe. — Erklärt man bei diesen Vorgängen die Wirkung des Kochsalzes als Unterdrückung der Ionenbildung, so ist nicht klar, weshalb Natriumacetat sie wieder hervorrufen soll. Der Vf. giebt folgende Erklärung der Vorgänge. Wie Walden (s. S. 93) gezeigt hat, besitzt das Triphenylmethylchlorid ungefähr die Leitfähigkeit des Methylammoniumchlorids, dagegen haben die Doppelsalze von Triphenylmethylchlorid mit Metallchloriden eine viel höhere Leitfähigkeit, nahezu diejenige des Jodkaliums. Es ist nun anzunehmen, daſs in den gelben Lsgg. der Triphenylmethanfarbstoffe Carboniumsalze vorhanden sind, bei welchen gleichzeitig die Amidogruppen durch SS. neutralisiert sind. Bei der Verdünnung mit W. werden nun diese Carboniumsalze am Carbinolkohlenstoff hydrolysiert; es entsteht das Carbinol, welches sofort in das chinoide Anhydrid übergeht und so die eigentliche Farbe des Farbstoffs erzeugt. Die Hydrolyse des Carboniumsalzes wird nun ebenso wie durch überschüssige S. auch durch die Überführung in Metalldoppelchloride verhindert.

Die von O. Fischer (s. S. 91) beobachtete Verschiedenheit der Wirkung von A. gegenüber W. auf eine stark saure Lsg. einer *Rosanilinverbindung* erklärt der Vf. durch eine teilweise Neutralisation der S. infolge der schwach basischen Eigenschaften des A. (Z. f. Farben- u. Textilchemie 1. 413—14. 1/8. [14/6.] London.) Prager.

J. E. Mills, *Molekularattraktion*. Auf Grund der kinetischen Gastheorie entwickelt Vf. eine Gleichung, welche die experimentelle Prüfung der Annahme gestattet, daſs die Molekularattraktion dem Quadrat der Entfernung von dem Molekül umgekehrt proportional ist. Berechnungen, die Vf. für eine gröſsere Anzahl Stoffe vorgenommen hat, ergeben im allgemeinen eine genügende Übereinstimmung, wenn die zum Teil erheblichen Fehlerquellen der verschiedenen einzelnen Messungen (Verdampfungswärme, Flüssigkeitsdichte und Gasdichte eines Stoffes je bei zwei verschiedenen Temperaturen) in Betracht gezogen werden. Die molekulare Attraktion wird nur wenig durch Temperaturänderung beeinflusst. Von der Gravitationsattraktion unterscheidet sie sich dadurch, daſs sie nicht von der M. der Moleküle, sondern

von ihrer chemischen Zus. abhängt. (The Journ. of Physical Chem. 6. 209—36. April. University of North-Carolina.) MITTASCH.

H. R. Carveth, *Studien über Dampfzusammensetzung.* II. (Vgl. The Journ. of Physical Chem. 3. 193; C. 99. II. 169.) Der Vf. behandelt unter dem Gesichtspunkt der Phasenregel und des beweglichen Gleichgewichtes die Erscheinungen der Verdampfung und Dest. Dabei werden die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung aus der Kp.-Erhöhung, ferner die fraktionierte Dest. und die kontinuierliche Dest. eingehend besprochen. — Um für die Analyse des bei einer bestimmten Zus. eines Fl.-Gemisches übergehenden Dampfes eine hinreichende Menge zu erhalten, empfiehlt sich folgende Methode, die dem Verf. von BANCROFT zur Analyse fester Phasen (S. 622) analog ist. Zum siedenden Fl.-Gemisch läfst man eine Fl. zufliefsen, welche annähernd dieselbe Zus. hat wie der übergehende Dampf; die Konstanz der Temperatur dient als Zeichen der gleichbleibenden Zus. des Fl.-Gemisches. Ein Aceton-W.-Gemisch blieb in dieser Weise 15 Minuten innerhalb 0,1° konstant, und zwar in einem Teile der Verdampfungskurve, wo eine Änderung um 0,1° nur einer Konzentrationsänderung von 0,2 % entsprach, während die Zus. des Dampfes sich stark von der der Fl. unterschied. (Wird fortgesetzt.) (The Journ. of Physical Chem. 6. 237—56. April. Cornell University.) MITTASCH.

Anorganische Chemie.

William H. Sodeau, *Die Zersetzung von Chloraten.* Teil V. *Kaliumchlorat in Gegenwart von Manganoxyden und die Theorie der Perchloratbildung.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 182.) Manganperoxyd erleichtert nicht nur die Zers. des Kaliumchlorats, sondern auch die anderer Chlorate. Diese Erleichterung wird durch die B. eines höheren Manganoxyds infolge der Oxydationswirkung des erhitzten Chlorats und nachfolgende Aufspaltung des höheren Oxyds veranlafst. (J. Chem. Soc. London 81. 1066—76. August.) FAHRENHORST.

Paul Sabatier u. **J. B. Senderens**, *Direkte Hydrogenation der Stickstoffoxyde durch die Kontaktmethode.* Reduziertes Ni reagiert, früheren Unterss. der Vff. zufolge (Ann. Chim. Phys. [7] 7. 348; C. 96. I. 792) auf reines *Stickoxydul* in der Kälte nicht. In Ggw. von H tritt jedoch sofort unter Wärmeentw. Rk. ein. Mit einem grofsen Überschufs von H gemischt, wird das N_2O durch reduziertes Ni vollständig und ohne gleichzeitige B. von NH_3 und Hydrazin in N u. H_2O verwandelt. Bei steigendem Gehalt des Gasgemisches an N_2O gerät das Ni am Anfang der Röhre ins Glühen, wobei nitrose Dämpfe auftreten, die zum Teil durch die angrenzenden, sehr heifsen Schichten des Ni zu NH_3 reduziert werden. Reduziertes Cu reagiert erst bei 180° im gleichen Sinne. — *Stickoxyd* reagiert in Ggw. eines grofsen H-Überschusses mit Ni unter B. von NH_3, H_2O und N im Sinne der Gleichungen:

$$NO + H_5 = NH_3 + H_2O; \quad NO + H_2 = N + H_2O.$$

Bei steigendem NO-Gehalt des Gasgemisches tritt schliefslich unter Glühen Oxydation des Metalles ein. Reduziertes Cu verhält sich oberhalb 180° wie das Ni. Nitrat, Nitrit oder Hydroxylamin wird bei dieser Rk. nicht gebildet. — Bei 180° reagiert Ni auf ein Gemisch von *Stickstoffdioxyd* mit überschüssigem H unter reichlicher B. von NH_3 und H_2O. Nimmt in dem Gasgemisch der Gehalt an NO_2 zu, so treten zunächst weifse Dämpfe von Ammoniumnitrat und -nitrit auf; später gerät das Ni ins Glühen, worauf meistens eine heftige Explosion erfolgt. Die gleichen Erscheinungen treten auch in Ggw. von reduziertem Cu auf. Eine ähnliche Rk. vollzieht sich mit dem *Salpetersäuredampf.* — Man kann also bei der Reduktion der

Stickstoffoxyde durch H den Platinschwamm durch reduziertes Ni und Cu ersetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 278—81. [4/8.*].) DÜSTERBEHN.

Demetrio Helbig, *Über ein wahrscheinlich neues Oxyd des Stickstoffs.* Beim Durchleiten einer Reihe von elektrischen Entladungen durch flüssige Luft beobachtete Vf. die B. einer bei dieser Temperatur festen, flockigen, grünlichen, äufserst unbeständigen Verb., die sich auch bei niederer Temperatur unter Entw. rötlicher Dämpfe, bisweilen explosionsartig u. unter Aufleuchten, zers. Nach seiner B. und seinem Verhalten erscheint der Körper als ein *Oxyd des Stickstoffs*, verschieden von den bisher bekannten Stickoxyden. Nähere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. II. 57.) ROTH.

Charles A. West, *Phosphortetroxyd.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 184.) *Phosphortetroxyd* (besser *Phosphorosophosphoroxyd* genannt) liefert beim Lösen in W. anscheinend phosphorige und Metaphosphorsäure nach der Gleichung:

$$2PO_2 + 2H_2O = HPO_3 + H_3PO_3.$$

(J. Chem. Soc. London **81**. 923—29. August. South Kensington. S. W. London. Royal College of Science.) FAHRENHORST.

Th. Gross, *Elektrolytische und chemische Versuche über Silicium.* Neben Verss. über die Zerlegbarkeit des Schwefels hat Vf. auf elektrolytischem, wie auf rein chemischem Wege die Zerlegbarkeit des Siliciums untersucht. Reines, gefälltes, stark geglühtes SiO_2 wurde in einem Silbertiegel mit KOH geschmolzen und durch die glühende M. ein Strom von 10—35 Ampère gesandt; losgerissene Kohleteilchen wurden nachträglich mit KNO_3 oxydiert. Die Analyse der Schmelze ergab, dafs ein wesentlicher Teil SiO_2 verschwunden war, und dafs „ein höchstwahrscheinlich kohlenstoffhaltiger Körper von eigentümlichen Eigenschaften erhalten wurde, aus dem sich — durch Glühen mit $KClO_3$ — eine neue, vorläufig nicht weiter zerlegbare Substanz abscheiden liefs". Beim Zusammenschmelzen von 1 Teil SiO_2 und 10 Tln. KOH mit 0,5 Tln. Graphit und Erhitzen bis zur Rotglut unter Zusatz von KNO_3 wurde eine ähnliche graue, pulverförmige Substanz erhalten, die (in H geglüht) unschmelzbar, in HCl, HF u. Königswasser unl. war. (Elektrochem. Ztschr. **9**. 99—101. 8/8.) MITTASCH.

Wm. L. Dudley, *Die Einwirkung von geschmolzenem Natriumdioxyd auf Metalle.* 2. Arbeit. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 901; C. **96**. II. 999.) 1. Nickelonickelioxyd, Ni_3O_4. Erhitzt man das bei Einw. geschmolzenen Natriumdioxyds auf Nickel erhaltene Nickelonickelioxydhydrat, $Ni_3O_4 \cdot 2H_2O$, auf 240°, so erhält man *Nickelonickelioxyd*, Ni_3O_4, als schwarzes, amorphes Pulver. Es ist hygroskopisch und nimmt an der Luft bei 30° 7,4% W. auf, welches es bei 110° verliert; l. in HCl unter Cl-Entw., in H_2SO_4 und HNO_3 unter O-Entw.; nicht magnetisch. Die von DAUBIGNY als Ni_3O_4 beschriebene Verb. stimmt der Beschreibung nach mit der vom Vf. erhaltenen nicht überein.

2. Magnetisches Ferrioxydhydrat, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Eisen wird von Na_2O_2 besonders bei Rotglut sehr leicht angegriffen. Es entsteht das *Ferrioxydhydrat*, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, in tafelförmigen Krystallen, deren Farbe von rötlich braun bis zu granatrot wechselt; der Strich ist braun. D^{27}. 3,8. Die Krystalle sind magnetisch, und ebenso ist auch das beim Erhitzen auf Rotglut zurückbleibende Fe_2O_3 magnetisch. Das Hydroxyd bildet sich während der Schmelze im Tiegel und nicht etwa durch nachträgliche Zers. von Natriumferrit durch W. Seine Entstehung verdankt es dem im Na_2O_2 stets vorhandenen NaOH nach der Gleichung:

$$2Fe + 3Na_2O_2 + 2NaOH = Fe_2O_3 \cdot H_2O + 4Na_2O.$$

3. Gold. Geschmolzenes Na_2O_2 greift Gold schnell an; es entsteht ein Oxyd,

welches bei der Schmelztemperatur wieder zers. wird, so daſs das Gold schlieſslich in schwammiger Form zurückbleibt. Au_2O_3 verliert bei 110° etwas O, bei 160° entsteht AuO, welches bei 250° unter B. metallischen Goldes zers. wird. — 4. Silber. Auch Silber wird von Na_2O_2 sehr schnell attackiert unter B. einer krystallinischen grauen Verb. Die prismenförmigen Krystalle scheinen dem monoklinen System anzugehören und aus einer Mischung von 26,31 % Ag_2O mit 73,69 % Ag zu bestehen. Bei dem Vers., die noch Alkali enthaltende Verb. im Soxhletapparat mit W. zu extrahieren, ging sie zum Teil in Lsg., und die Waschwässer schieden eine schwarze, amorphe Fällung ab, deren Zus. auf ein komplexes Natriumsilbersilikat hindeutet. — 5. Platinsesquioxyd (Pt_2O_3) und Hydroxyd ($Pt_2O_3 \cdot 2H_2O$). Na_2O_2 wirkt auf Platin so leicht ein, daſs letzteres in fein verteiltem Zustand beim Erhitzen auf Rotglut wie Zunder brennt. Es wurde eine alkalihaltige Pt-Verb. von gelblicher oder schmutzig grüner Farbe erhalten, welche beim Auswaschen oder Neutralisieren des Alkalis in das gelbe *Hydroxyd*, $Pt_2O_3 \cdot 2H_2O$, übergeht. Die gelblichgrüne Verb. ist jedenfalls ein unbeständiges Na-Salz des Hydroxyds. Letzteres ist unl. in HNO_3, H_2SO_4 und k. verd. HCl, l. in h. konz. HCl unter B. von Platinchlorid, langsam l. in Königswasser. Beim Schmelzen mit NaOH bleibt es unverändert, in Alkalien ist es unl., wird aber beim Kochen mit NaOH-Lsg. und A. zu Platinschwarz reduziert. Bei 385° verliert es 5,22 % W., und bei ca. 450° geht es in *Platinsesquioxyd*, Pt_2O_3, über, ein amorphes, dunkelbraunes Pulver, unl. in HNO_3, H_2SO_4 und verd. HCl, langsam l. in konz. HCl bei Ggw. von Luft. Salze des Oxyds wurden nicht erhalten. Nach Isolierung des Platinsesquioxyds ist Palladium das einzige Metall der achten Gruppe, von dem ein Sesquioxyd noch nicht beschrieben ist. (Amer. Chem. J. **28**. 59—66. Juli. [15/5.] Vanderbilt University.) FAHRENHORST.

Hugo Ditz, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis des Chlorkalks*. Nach v. TIESENHOLT (S. 326) bildet sich Chlorkalk nach der Formel:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightleftarrows CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O,$$

während Vf. (Z. f. angew. Ch. **14**. 105; C. **1901**. I. 498) die Bildungsformel aufstellte:

$$2Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO \cdot CaCl \cdot OCl \cdot H_2O + H_2O.$$

Wie gezeigt, verliert dieser Chlorkalk beim Erhitzen im trockenen, CO_2-freien Luftstrom bis 100° oder beim Trocknen im Exsikkator über Schwefelsäure 1 H_2O, giebt dann bei weiterem Trocknen im Luftstrom bei 150—180° Sauerstoff ab, bei starker Rotglut aber wiederum 1 H_2O. Die Bildungsgleichung von v. TIESENHOLT ist nicht im stande, diese Rkk. zu erklären, u. kann daher nicht richtig sein. Weiter geben, wie Vf. gezeigt hat, höherprozentige Chlorkalke Sauerstoff und Chlor ab. Auch dieser hervortretende Unterschied in dem Verhalten der verschiedenen Chlorkalke wird durch die v. TIESENHOLT'sche Formel in keiner Weise erklärt. Nach der von v. TIESENHOLT aufgestellten Gleichung dürften Chlorkalke bis 180° überhaupt kein W. abgeben.

Was die Ggw. von Chlorcalcium im Chlorkalk anbetrifft, so besteht nach Vf.'s Meinung sicher ein Unterschied zwischen Chlorkalk einerseits u. einem Gemisch von Chlorcalcium u. Calciumhypochlorit, welcher sich schon durch die Art der Wasserabgabe und das verschiedene Verhalten der hochprozentigen Chlorkalke kundgiebt. Vf. hält die Ggw. von $CaCl_2$ im Chlorkalk für ausgeschlossen. Nach ihm ist das gesamte Chlor in Form der Verbb.:

$$2nCa{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O \quad \text{und} \quad CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O$$

vorhanden. (Z. f. angew. Ch. **15**. 749—55. 29/7. Chem.-technol. Lab. d. k. k. techn. Hochschule. Brünn.) WOY.

F. Winteler, *Die Bildung des Chlorkalks unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes.* Wird Kalkhydrat ohne Beachtung besonderer Vorsichtsmaſsregeln mit elektrolytischem Chlorgas behandelt, so entsteht vielfach eine unansehnliche, graue, schmierige M. mit nur geringem Gehalt an aktivem Chlor, aber viel Chlorat- und Chloridchlor. Grund der Erscheinung ist das von den als Anoden verwendeten Kohlenelektroden herstammende CO_2. Bei Innehaltung gewisser Bedingungen giebt aber auch solches Chlor einen guten Chlorkalk, ohne daſs das CO_2 entfernt zu werden braucht. Die Erforschung der günstigsten Bedingungen für die Umsetzung hat den Vf. zu einer neuen Theorie der Chlorkalkbildung geführt.

Alle bisherigen Unterss. sind von der Annahme ausgegangen, daſs es das gasförmige Chlor ist, welches mit dem Kalk in Rk. tritt. Wird nun völlig trockenes Kalkhydrat, wie Vf. durch Verss. erwiesen hat, mit völlig trockenem Bombenchlor behandelt, so tritt absolut keine Chlorierung ein, sie beginnt aber sofort, wenn ein Tropfen W. dem Kalkhydrat zugesetzt wird. Da unvollständig gelöschter Ätzkalk sehr wohl etwas freies W. enthalten kann, so ist auch er chlorierbar im Gegensatz zu den Ansichten von Graham, Tschingjangjang u. Fricke. Bei den Verss. von Schäppi ist die Chlorierung vermutlich ebenfalls durch eine geringe Menge freien W. im unvollständig gelöschten Ätzkalk ermöglicht worden oder durch einen Wassergehalt des verwendeten Chlorgases, da sich Chlor schwer ganz trocknen läſst, während Vf. wasserfreies Bombenchlor anwenden konnte. Chlorgas wirkt also nicht direkt auf Kalkhydrat ein, sondern bildet mit W. zuerst ein Zwischenprodukt, welches die Fähigkeit, weiterhin mit Kalkhydrat Chlorkalk zu bilden, hat. In diesem Chlorw. ist eine hydrolytische Spaltung des Gases anzunehmen, und es existiert ein Gleichgewichtszustand:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl.$$

Die eigentlichen Reagenzien sind also die stark dissociierte HCl und die wenig dissociierte HOCl, welche je nach Konzentration, hauptsächlich der OH- u. H-Ionen, und der Temperatur zur Wirkung kommen.

HCl, welches zuerst reagieren wird, kann aus Kalkhydrat nur Calciumoxychlorid und $CaCl_2$ unter Wasserabspaltung bilden. In dem Maſse, wie sie sich mit Kalk absättigt, wird auch unterchlorige S. neugebildet. Die weiteren Rkk. sind solche der unterchlorigen S. teils mit dem ursprünglichen Kalkhydrat, teils mit den Einwirkungsprodd. der Salzsäure auf Kalkhydrat. Der prinzipielle Unterschied dieser Auffassung der Chlorkalkbildung von den früheren Erklärungen besteht also darin, daſs Vf. die Einw. zweier SS. an Stelle der des einheitlichen Gases setzt. Da die unterchlorige S., wie ihre Salze, sich in Chloridchlor u. Sauerstoff oder in Chlorid- u. Chloratchlor umwandeln läſst, so tritt bei Umständen, welche dieser Umwandlung günstig sind, solche als sekundäre Rk. auf.

Das basische Calciumchlorid ist nicht nur ein Zwischenprod. bei der B. des Chlorkalks, sondern auch im fertigen guten Prod. enthalten. Aus völlig konz. Chlorkalklsgg. lassen sich beim Abkühlen leicht federähnliche Krystalle erhalten, welche beim Verdünnen mit W. voluminöses Kalkhydrat abscheiden. Ferner haben schon Lunge und Näf nachgewiesen, daſs $CaCl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur von unterchloriger S. in ganz erheblichem Maſse zers. wird nach dem Schema:

$$CaCl_2 + Cl_2O = CaOCl_2 + Cl_2.$$

Die Hypochlorite ihrerseits zers. sich in stark alkal. Lsg. bei höherer Temperatur, also bei groſser OH-Konzentration, in Chlorid unter Sauerstoffentw. Diese Bedingungen sind in den Chlorkalkkammern beim Beginn des Einleitens von reinem Chlorgas vorhanden. Die Sauerstoffentw. läſst sich aber durch geringen Wassergehalt des Kalkhydrats, Verdünnen des Chlors mit Luft und Abkühlung der Auſsenwände

der Kammer auf ein Mindestmafs einschränken. Diese Zers. in Chlorid und O hat Vf. durch Einleiten von Chlor in starke Natronlauge experimentell verfolgt. Umgekehrt wirkt ein Zuwenig von OH-Ionen. Werden Wasserstoffionen durch Absättigen der HCl entfernt, so bildet sich in dem Mafse der Absättigung freie unterchlorige S., welche sich leicht in Chlorsäure umwandelt. Dieser Fall tritt ein, wenn Chlor mit feuchtem $CaCO_3$ in Berührung kommt. Völlig trockenes Chlor wirkt auf völlig trockenes $CaCO_3$ gar nicht ein. Reine freie ClOH wandelt sich in Ggw. von Carbonaten sehr rasch in Chlorsäure um, ohne dafs ein Überschufs von Chlor nötig wäre, nur durch Störung des Gleichgewichtszustandes infolge Wegnahme der Salzsäure, bezw. der H-Ionen. Um diesen Zerfall zu verhindern, mufs im Chlorkalk stets eine gewisse Menge Alkalität, am besten 6—8% CaO, frei oder als basisches Chlorid vorhanden sein. Der Chlorierungsprozefs mufs also unterbrochen werden, wenn noch ein bestimmter Minimalgehalt an Alkalität vorhanden ist, anderenfalls entsteht ein schmieriges Prod. infolge B. hygroskopischer Chlorate.

Unter Nutzanwendung des Gesagten hat Vf. mit schlechtem elektrolytischen Chlor im Grofsbetriebe noch normalen Handelschlorkalk von 36% wirksamem Chlor erzeugen können. Das Gas enthielt nach Verdünnen mit Luft 42—45% Cl und und 6% CO_2, der Wasserüberschufs des Kalkhydrats betrug 0,2%, die Maximaltemperatur während der Chlorierung 32°. (Z. f. angew. Ch. **15**. 773—80. 5/8. [21/6.*] Chem.-techn. Inst. d. Grofsh. techn. Hochschule. Darmstadt.) Woy.

Albert Granger, *Über den breiigen Zustand, welchen das Aluminium in der Nähe seines Schmelzpunktes annimmt, und über die Anwendung dieser Eigenschaft bei der Zerkleinerung dieses Metalles.* Gegen 600° ändert das Al seine Struktur, wird körnig und kann in diesem Zustande leicht in Stücke zerbrochen werden. Bei einer weiteren genügenden Steigerung der Temperatur wird das Metall völlig breiig und läfst sich dann unter Anwendung eines leichten Druckes mit einem Messer zerschneiden. Die Schnittflächen zeigen ein stark körniges Gefüge. Kleine Mengen von Al lassen sich dann, wie Zink, im Mörser zerstofsen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 789—90. 5/8.) Düsterbehn.

Harry C. Jones, *Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Lanthans.* Eine im Anfang der Arbeit gegebene Übersicht über die bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Lanthans zeigt, dafs die von verschiedenen Forschern gefundenen Resultate beträchtlich differieren; der Grund hierfür liegt jedenfalls in der verschiedenen Reinheit des angewandten Materials. Brauner u. Pavlíček (Proceedings Chem. Soc. **17**. 63; C. **1901**. I. 1035) fanden mittels der Sulfatmethode den Wert 139; ihre Annahme, dafs das Sulfat stets saures Sulfat enthält, ist aber nicht zutreffend, da die Ggw. oder Abwesenheit des letzteren ganz von der Erhitzungstemperatur abhängt.

Vf. ging aus von sehr reinem Ammoniumlanthannitrat, führte dieses in das Oxyd, letzteres in das Oxalat und dieses wiederum in das Oxyd über. Durch Wiederholung der Manipulationen gelang es, ein absolut reines Oxyd darzustellen. Eine abgewogene Menge des Sesquioxyds wurde unter Einhaltung der gröfsten Vorsichtsmafsregeln in das Sulfat verwandelt; nach hinreichend starkem Glühen war in letzterem auch nicht die geringste Spur von saurem oder basischem Sulfat vorhanden; es wurde aber gefunden, dafs sich Lanthansulfat in Ggw. von Ammoniumcarbonat beim Erhitzen zers. unter B. von Lanthancarbonat und Ammoniumsulfat, eine Thatsache, welche den von Brauner und Pavlíček (l. c) beobachteten Schwefelsäureverlust erklärt. Als Mittel von 12 Bestimmungen wurde für das Lanthan der Wert 138,77 (O = 16, S = 32,06) erhalten. — Verss. mit dem Lanthanoxalat ergaben, dafs dasselbe zur Atomgewichtsbestimmung nicht brauchbar ist, da es bis nahe zu seiner Zersetzungs-

temperatur stets noch Wasser zurückhält. (Amer. Chem. J. 28. 23—34. Juli. [Mai.] Johns Hopkin's Univ. Chem. Lab.) Fahrenhorst.

Antony u. Paoli, *Oxydierbarkeit des Chromhydrats.* Wenn man zu einer Lsg. eines Chromsalzes ein Mangansalz fügt, so entsteht, wenn Cr und Mn sich in der Lsg. in dem ganz bestimmten Verhältnis Mn : 8Cr (O = 16) befinden, auf Zusatz von überschüssigem Alkalihydrat kein Nd., die Fl. färbt sich aber immer smaragdgrün. Da das Mn in Lsg. bleibt, obgleich unter diesen Bedingungen das Hydrat darin unl. sein sollte, und da ferner nur bei einem ganz bestimmten Gewichtsverhältnis dieses Ergebnis erzielt wird, so ist anzunehmen, dafs die beiden Hydrate von Cr u. Mn eine chemische Verb. zu bilden suchen, die den kolloidalen Zustand anzunehmen vermag, und zwar ein Manganchromit oder -polychromit, entsprechend den chemischen Funktionen der in Betracht kommenden Elemente (Cr dreiwertig mit gemischter Funktion, und Mn zweiwertig mit ausgesprochen metallischem Charakter). Beim Stehen an der Luft oder schneller beim Durchleiten von Sauerstoff bräunt sich eine solche Lsg. stark, ohne einen Nd. zu geben, wobei das Mn als das leichter oxydierbare Element in den vierwertigen Zustand übergeht, so dafs schliefslich ein mehr oder weniger basisches Chrommanganit entsteht, je nach dem vorhandenen Überschufs an Chromhydrat, von dem auch das Auftreten des kolloidalen Zustandes abhängt, den die Verbindung annimmt. Alsdann oxydiert sich auch das Chromhydrat, u. zwar ist die Menge des sich bildenden Chromats um so gröfser, je länger die Einw. des Sauerstoffs dauert. Jedoch liefsen sich bei den Verss. der Vff. im ganzen nur 60% des vorhandenen Chroms zu Chromat oxydieren; von da an war der O ohne Einw. auf die Fl., die mit der Zeit den kolloidalen Zustand verliefs, und aus der sich demgemäfs eine dunkle Verb. konstanter Zus. niederschlug. Nach ihrem Verhalten ist dieselbe ein basisches Chrommanganit, in dem Mn und Cr im Verhältnis von 1 : 3 stehen. Bei der Behandlung der Verb. mit k., verd. H_2SO_4 löst sich Cr als Sulfat, während das Mangandioxydhydrat in Lsg. bleibt. Dafs diese Rk. thatsächlich derart verläuft, folgt auch daraus, dafs auf Zusatz von neuem Chromhydrat in alkal. Lsg. zu der von Sauerstoff nicht mehr angegriffenen Lsg. dieses sich sogleich und vollständig oxydiert. — Diese theoretischen Ableitungen über den Gang der Rk. wurden durch ein Studium der Geschwindigkeit derselben bestätigt. Zu ihren Verss. benutzten die Vff. Fll., bestehend aus 15 g einer Lsg. von $Cr_2(SO_4)_3$ (mit 1% Cr), 2 g einer Lsg. von $MnSO_4$ (mit 1% Mn) und 20 g von 20%ig. KOH, die mit W. zu 70 ccm aufgefüllt wurde. Nach 44 Stunden erhöhte sich nicht mehr die Menge des Chromats, die kolorimetrisch bestimmt wurde, und nach 290 Stunden setzte sich ein Nd. ab, der Mn u. Cr im Verhältnis von 1 : 3 enthielt. (Gaz. chim. ital. 32. I. 518—25. 18/7. [22/4.] Pisa. Allgem. chem. Univ.-Lab.) Roth.

K. Elbs, *Verfahren zur elektrochemischen Darstellung des Ammoniumplumbichlorids.* Bei Anwendung von Bleianoden in Salzsäure bildet sich wesentlich nur $PbCl_2$. Durch Elektrolyse einer Lsg. von Bleichlorid in Salzsäure mit unangreifbaren Elektroden erhält man wegen der geringen Löslichkeit des Bleichlorids nur wenig Plumbichlorid. Dagegen bildet sich Bleitetrachlorid in fast theoretischer Ausbeute, wenn man den Strom auf zwei Anoden verteilt, eine Blei- und eine Kohlenanode, u. zwar so, dafs letztere sich unter ersterer befindet. An der Bleianode bildet sich stetig $PbCl_2$, das durch das Chlor, das an der Kohlenanode entwickelt wird, zu $PbCl_4$ oxydiert wird. Am besten erhält die Kohlenanode $^2/_5$ des Gesamtstroms mit einer Stromdichte von 4 Amp./qdm, die Bleianode $^3/_5$ mit 3 Amp./qdm Stromdichte. Das Plumbichlorid läfst sich durch Zusatz konz. salzsaurer Lsgg. der Chloride von Ammoniak, Pyridin oder Chinolin in Form von ziemlich beständigen, wl. Doppelsalzen abscheiden. Das *Ammoniumplumbichlorid*, $(NH_4)_2PbCl_6$, zers. sich erst bei

220°. Das *Chinolinplumbichlorid* ist in mäßig verd. Salzsäure am schwersten l. und kann zur Bestimmung der Ausbeute dienen. (IX. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg. [9/5.*]; Z. f. Elektrochemie 8. 512–14. 31/7.) BODLÄNDER.

Bouzat, *Wasserfreie ammoniakalische Cuprichloride. Cuproammoniakradikale.* Außer den bereits bekannten Verbb. von $CuCl_2$ mit NH_3, $CuCl_2 \cdot 6NH_3$ u. $CuCl_2 \cdot 2NH_3$ existiert noch eine weitere gut definierte Verb. $CuCl_2 \cdot 4NH_3$. Diese Verbb. sind Chloride von Cuproammoniakradikalen und können durch folgende Konstitutionsformeln zum Ausdruck gebracht werden:

$$Cu{<}{NH_3 \atop NH_3}\Big\}2HCl \qquad Cu{<}{NHAm \atop NHAm}\Big\}2HCl \qquad Cu{<}{NAm_2 \atop NAm_2}\Big\}2HCl,$$

in denen Am die Gruppe NH_4 bezeichnet. Sie bilden bei dieser Art der Formulierung eine mit den Aminderivaten des Äthylens parallele Reihe. — Dargestellt wird die *Verb.* $CuCl_2 \cdot 6NH_3$, indem man wasserfreies fl. NH_3 über wasserfreies $CuCl_2$ destillieren und das überschüssige NH_3 bei −30° entweichen läßt. Wenig intensiv blaues Pulver, l. in W., unl. in fl. NH_3; die Lsg. scheidet bei starkem Verdünnen Cuprihydrat ab. Bei 90° zerfällt die Verb. in $2NH_3$ und die *Verbindung* $CuCl_2 \cdot 4NH_3$. Letztere, ein in wenig W. l., mit viel W. Cuprihydrat abscheidendes blaues Pulver, verliert bei 140° wiederum $2NH_3$ und geht in die *Verb.* $CuCl_2 \cdot 2NH_3$, grünes, mit W. einen Nd. von Oxychlorid lieferndes Pulver, über. Diese drei Verbb. besitzen die folgenden Bildungswärmen:

$CuCl_2$ (fest) + $2NH_3$ (Gas) = $CuCl_2 \cdot 2NH_3$ (fest)	+45,5 Cal.
$CuCl_2$ (fest) + $4NH_3$ (Gas) = $CuCl_2 \cdot 4NH_3$ (fest)	+72,08 „
$CuCl_2$ (fest) + $6NH_3$ (Gas) = $CuCl_2 \cdot 6NH_3$ (fest)	+94,3 „

(C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 292—95. [4/8.*].) DÜSTERBEHN.

E. Leidié, *Über die Doppelnitrite des Iridiums.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 338.) Um bei der Abscheidung und Trennung des Ir als Kalium- oder Ammoniumiridiumnitrit (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 888; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 846; C. **1901**. I. 64; II. 1094) die B. von l. Chloronitriten zu vermeiden und das Ir in Form der unl. KCl- oder NH_4Cl-Verbb. der beiden Doppelnitrite niederzuschlagen, verfährt man wie folgt: Man erhitzt die schwach angesäuerte Lsg. des Natriumiridiumchlorürs oder -chlorids, die nicht mehr als 5°/₀ Ir enthalten darf, auf 70—80°, versetzt sie allmählich mit $NaNO_2$, bis die Fl. gegen Lackmus neutral reagiert, erhitzt bis zum Aufhören der Gasentw., dampft in Ggw. eines $NaNO_2$-Überschusses zur Trockene, nimmt die M. wieder in W. auf, filtriert und sättigt das Filtrat in der Kälte mit KCl oder NH_4Cl. Die Ndd. sind in 20°/₀ig. KCl- oder NH_4Cl-Lsgg. unl. und werden durch konz. h. HCl in die Chloride zurückverwandelt. (Ann. Chim. Phys. [7] **26**. 479—88. August.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

A. Angeli, F. Angelico und **F. Scurti**, *Untersuchungen über einige Hydroxamsäuren.* Während bei den gewöhnlichen Spaltungen (Katalyse der Äther, Verseifung der Amide, Inversion des Zuckers etc.) saure oder alkal. Mittel immer zu denselben Endprodd. führen, spalten sich *Hydroxylaminsulfonsäuren, Benzolsulfohydroxamsäure* und *Nitrohydroxylaminsäure* mit Alkalien in den „Nitroxyl" genannten Rest NOH und die entsprechenden SS., H_2SO_3, bezw. $RHSO_2$ und HNO_2; mit SS. dagegen liefern die beiden erstgenannten Hydroxamsäuren, genau wie die Hydroxamsäuren des Kohlenstoffs, Hydroxylamin u. H_2SO_4, bezw. $R \cdot SO_3H$, Nitrohydroxylaminsäure

dagegen sogleich unter H_2O-Austritt Stickstoffdioxyd. *Hydroxamsäuren des Schwefels*, wie α-$C_{10}H_7.SO_2NHOH$, $C_2H_5.SO_2NHOH$, $C_6H_4(SO_2NHOH)_2$ u. $C_{10}H_6(SO_2NHOH)_2$, verhalten sich bei den analogen Spaltungen ganz wie Benzolsulfohydroxamsäure. Sie entstehen auch ganz analog wie die entsprechende PILOTY'sche S. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1559; C. **96**. II. 241), doch empfiehlt sich bei ihrer Darst. die Verwendung von *Pyridin*. Bei der alkal. Spaltung wird das entstehende Nitroxyl z. B. bei Ggw. von Aldehyden in der üblichen Weise als Hydroxamsäure, RC(: NOH)OH, bezw. bei Ggw. von Nitrosobenzol als *Nitrosophenylhydroxylamin*, R·N(: O)(: NOH), gebunden. Die *α-Naphtalinsulfohydroxamsäure* ging hierbei, trotzdem die Rk. in sehr verd. wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur sofort eintritt, in *β-Naphtalinsulfinsäure* über. Sulfohydroxamsäuren, in denen die beiden H-Atome des Rückstandes des Hydroxylamins mit sauren Radikalen substituiert sind, z. B. $C_6H_5SO_2N(OCOCH_3)(COCH_3)$ und $C_{10}H_7SO_2N(OCOCH_3)(COCH_3)$, werden durch die Alkalien zunächst verseift und dann wie die obigen, nicht substituierten SS. zers. Auch die PILOTY'schen SS. verhalten sich analog, z. B. spaltet sich die S. $C_6H_5\cdot SO_2N(OH)C_6H_5$ in *Benzolsulfinsäure* und $C_6H_5N(OH)_2$, bezw. durch H_2O-Austritt in *Nitrosobenzol*, und die Säure $C_6H_5\cdot SO_2N(OH)CH_2\cdot C_6H_5$ in *Nitrosotoluol*, bezw. das alsbald daraus durch Umlagerung entstehende *Oxim* des *Benzaldehyds*. Diese Spaltungen lassen sich auch erklären, wenn man für diese Verbb. in alkal. Lsg. die tautomeren Formen R·SO(OH) : NOH annimmt. Im allgemeinen treten bei der Spaltung der SS. mit Alkalien, bezw. mit SS. die Elemente des W. verschieden ein, im ersteren Falle, bei Einw. der Alkalien, wird der Rest RSO_2— im Hydroxylamin durch ein Hydroxyl, im anderen Falle durch ein H-Atom ersetzt. — Der Rest Nitroxyl kann auch als Anhydrid eines Dioxyammoniaks aufgefafst werden. Überhaupt weisen Vff. auf die Analogie der durch v. BAEYER u. VILLIGER vervollständigten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1569; C. **1900**. II. 251) Derivate des Toluols und der von ihnen durch Ersatz von HC≡, bezw. RC≡ (R = C_6H_5) ableitbaren Stickstoffverbb. hin:

$R\cdot CH_3$	$R\cdot CH_2OH$	$R\cdot COH$	$R\cdot CO_2H$	$R\cdot CO_3H$
NH_3	NH_2OH	NOH	NO_2H	NO_3H.

Wie Benzaldehyd z. B. leicht zu Benzoin, $(R\cdot COH)_2$, polymerisiert sich auch Nitroxyl zu untersalpetriger S., $(NOH)_2$.

Substituierte Hydroxamsäuren vom Typus $R\cdot SO_2\cdot NH(OR_1)$, die nicht mehr das H-Atom des Hydroxyls im Hydroxylamin frei haben, erleiden **nicht** die oben angegebenen Spaltungen, vielmehr löst sich z. B. die S. $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot O\cdot CH_2C_6H_5$ in Alkali und wird daraus auch nach längerem Erhitzen unverändert ausgefällt.

Die von KOENIGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 615), sowie von PILOTY beschriebene *Dibenzolsulfohydroxamsäure*, $(C_6H_5SO_2)_2NOH$, F., entgegen den früheren Angaben, 126°, entsteht nach ersterem aus Benzolsulfinsäure mittels salpetriger Säure, die in diesem Falle als Trioxyammoniak, $N(OH)_3$, wirkt. Mit SS. liefert diese S., sowie die *Benzolsulfohydroxamsäure* von PILOTY, Hydroxylamin, das zur Identifizierung in das Oxim des Piperonals übergeführt wurde. Mit Alkalien liefert die Dibenzolsulfohydroxamsäure (vgl. KOENIGS, l. c.) und ebenso die analog bereitete *α-Dinaphtalinsulfohydroxamsäure*, $(C_{10}H_7SO_2)_2NOH$, F. 102°, *salpetrige Säure* und *Benzolsulfinsäure*, bezw. [durch Umlagerung (vgl. oben)] *β-Naphtalinsulfinsäure*, welch' letztere übrigens mit HNO_2 eine von der obigen verschiedene *β-Dinaphtalinsulfohydroxamsäure*, $(C_{10}H_7SO_2)_2NOH$, F. 115°, bildet. Auch das *Tribenzolsulfohydroxylamin* von KOENIGS, $(C_6H_5SO_2)_3NO$, liefert mit SS. Hydroxylamin, übergeführt in das Oxim des Piperonals, mit Alkalien HNO_2; allerdings liefs sich Benzolsulfinsäure dabei nicht isolieren, vielmehr nur bei längerem Kochen ihre Zersetzungsprodd. nachweisen, jedoch läfst sich aus ihr mittels HNO_2 das Tribenzolsulfohydroxylamin wieder auf-

bauen. Jedenfalls tritt bei diesen alkal. Spaltungen allgemein an das N-Atom für jeden an dasselbe gebundenen Sulfonrest ein Hydroxylrest nach dem Schema:

$$\begin{array}{ccc} (C_{10}H_7SO_2)H\cdot NOH & (C_{10}H_7SO_2)_2NOH & (C_{10}H_7SO_2)_3NO \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ (OH)H\cdot NOH & (OH)_2NOH & (OH)_3NO \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ NOH & NO_2H & HNO_3 \end{array}$$

so dafs *Nitroxyl, salpetrige Säure* u. *Salpetersäure* in ganz analogen Rkk. entstehen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. I. 555—61. Palermo. Chemisch-pharmazeutisches Univ.-Lab.) ROTH.

A. **Hantzsch** und E. **Dollfus**, *Berichtigung zur Ammoniakreaktion.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 226; C. **1902**. I. 522.) Bei der Berechnung der unter Salzbildung in Bzl. von einzelnen Stoffen gebundenen Mengen Ammoniak ist den Vff. ein Fehler unterlaufen, den sie berichtigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2724 bis 2725. 26/7.) BODLÄNDER.

Marcel Guerbet, *Über die Laktate des Quecksilbers.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 803—7. 5/8. — C. **1902**. II. 341.) DÜSTERBEHN.

T. S. **Patterson**, *Der Einflufs von Lösungsmitteln auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Verbindungen. Teil III. Einflufs von Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol und Mesitylen auf die Drehung des Weinsäureäthylesters.* (J. Chem. Soc. London **81**. 1097—1133. August. Leeds. The Yorkshire College. — C. **1902**. II. 188.) FAHRENHORST.

T. S. **Patterson**, *Der Einflufs von Lösungsmitteln auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Verbindungen. Teil IV. Einflufs des Naphtalins auf die Drehung des Weinsäureäthylesters.* (J. Chem. Soc. London **81**. 1134—40. August. Leeds. The Yorkshire College. — C. **1902**. II. 188.) FAHRENHORST.

L. **Bouveault** u. **René Locquin**, *Einwirkung der salpetrigen Säure in alkalischer Lösung auf die α-substituierten β-Ketonsäureester.* (Vgl. S. 574.) Nach dem Verf. von TREADWELL u. WESTENBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2786 u. **16**. 2997) — Verseifen des Esters mit verd. k. Natronlauge und Versetzen der Lsg. des Na-Salzes nacheinander mit $NaNO_2$ und einer S. — entsteht aus Isoamylacetessigester glatt *Nitrosoisoamylaceton*, $C_5H_{11}\cdot C(:NOH)\cdot CO\cdot CH_3$, Krystalle aus PAe., F. 32—33°, Kp_{18}. 128°, dessen Dioxim bei 181° schm. Bei dem Vers., das Verf. auf die von den Vff. neu dargestellten Homologen des Acetessigesters (S. 511) auszudehnen, versagte es, indem bei der Verseifung der höheren Homologen ein äufserst unbeständiges Na-Salz entsteht, das sich sofort nach der Gleichung:

$$R\cdot CO\cdot CH(R')\cdot CO_2Na + NaOH = R\cdot CO\cdot CH_2\cdot R' + Na_2CO_3$$

zers. So entstand aus dem sekundären Oktylacetessigester nur *sekundäres Oktylaceton (4-Methyldekanon-2)* vom Kp_{25}. 115°, dessen Semicarbazon bei 66° schm. Als die Vff., um die Zers. des Na-Salzes durch die wss. Natronlauge zu vermeiden, zu 1 Mol. Isoamylacetessigester die entsprechende Menge Na-Äthylat, gel. in absol. A., zusetzten und in das Gemisch sodann Äthylnitrit einleiteten, erhielten sie wider Erwarten, gerade als ob in Ggw. von konz. H_2SO_4 gearbeitet worden wäre, das Oxim eines homologen Brenztraubensäureesters:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH(C_5H_{11})\cdot CO_2C_2H_5 + NO_2C_2H_5 =$$
$$CH_3\cdot CO_2C_2H_5 + C_5H_{11}\cdot C(:NOH)\cdot CO_2C_2H_5.$$

Wird das Äthylnitrit durch Amylnitrit ersetzt, so bildet sich ein Gemisch der beiden Ester $C_5H_{11}\cdot C(:NOH)\cdot CO_2C_2H_5$ und $C_5H_{11}\cdot C(:NOH)\cdot CO_2C_5H_{11}$. — Wenn der von V. Meyer und Züblin als Zwischenprod. angenommene wahre Nitrosoester R·CO·C(NO)(R')·$CO_2C_2H_5$ existenzfähig wäre, so würde er sich bei der letzten Reaktion gebildet haben.

Nach Ansicht der Vff. ist der Mechanismus der Rk. zwischen HNO_2 und den α-substituierten β-Ketonsäureestern wie folgt zu formulieren: Wenn die Rk. unter Bedingungen stattfindet, wo eine Verseifung der Estergruppe nicht oder in saurer Lsg. erfolgt, so entsteht eine S. und das Oxim eines substituierten Glyoxylsäureesters. Wenn jedoch während der Rk. die Estergruppe unter B. eines Salzes R·CO·CH(R')·CO_2M verseift wird, so entsteht ein Monoxim eines α-Diketons und CO_2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 295—97. [4/8.*].) Düsterbehn.

Humphrey Owen Jones und **Owen Willans Richardson**, *Die Zersetzung des Oxalessigsäurephenylhydrazons in wässeriger und saurer Lösung und eine neue Bestimmungsmethode der Konzentration von Wasserstoffionen.* (J. Chem. Soc. London **81**. 1140—58. August. Cambridge. University Chem. Lab. — C. **1902**. II. 189.) Fahrenhorst.

Humphrey Owen Jones und **Owen Willans Richardson**, *Die Dissociationskonstanten der Oxalessigsäure und ihres Phenylhydrazons.* (J. Chem. Soc. London **81**. 1158—60 August. Cambridge. Cavendish Laboratory. — C. **1902**. II. 190.) Fahrenhorst.

Em. Bourquelot u. **H. Hérissey**, *Über die Gentiobiose; Darstellung und Eigenschaften der krystallisierten Gentiobiose.* Es ist den Vff. gelungen, die *Gentiobiose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 571; C. **1901**. I. 823), in krystallin. Form zu bringen. Sie hydrolysierten 10 g Gentianose durch 30 Minuten langes Erhitzen mit 100 ccm 2%₀iger H_2SO_4 auf dem Wasserbade, neutralisierten die erkaltete Lsg. mit $CaCO_3$, dampften das Filtrat im Vakuum zur Trockne, kochten den Rückstand zur Entfernung der Lävulose zunächst mit 50 ccm absol. A., darauf ein zweites und drittes Mal mit der gleichen Menge 95%igem A. aus und krystallisierten ihn aus Methyl- oder Äthylalkohol um. Aus Methylalkohol krystallisiert die Gentiobiose mit 2 Mol. Methylalkohol in kleinen, weißen, sehr hygroskopischen, linsenförmigen Körnern von bitterem Geschmack, die, über H_2SO_4 getrocknet, bei 85,5—86° (korr.) schm., bei höherer Temperatur sich aufblähen, dann fest werden und zwischen 189 und 195° von neuem sich verflüssigen und zwischen 100 und 115° ihren Krystallalkohol abgeben. Diese Form der Gentiobiose zeigt Multirotation, und zwar ist das Drehungsvermögen im Augenblick der Lsg. am größten; $\alpha[_D]^{22} = +8,33°$ (in W.; c = 4), bezw. +9,8° (nach Abzug des Krystallalkohols; c = 3,3984).

Die aus Äthylalkohol krystallisierte Gentiobiose ist wasserfrei, sie schm., bei 115° getrocknet, bei 190—195°, zeigt ebenfalls Multirotation, jedoch ist das Drehungsvermögen hier im Augenblick der Lösung am kleinsten; $\alpha[_D]^{22} = +9,61°$ (in W.; c = 3,1186). (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 290—92. [4/8.*].) Düsterbehn.

Julian Levett Baker, *Die Einwirkung von Diastase aus ungekeimter Gerste auf Stärke.* Teil I. (J. Chem. Soc. London **81**. 1177—85. August. Long Acre. W.C. Messrs. Watney, Combe and Reid's Brewery. — C. **1902**. II. 191.) Fahrenhorst.

Marcel Delépine, *Schwefel- und Stickstoffverbindungen des Schwefelkohlenstoffs. V. Thiosulfocarbaminsäureester aus sekundären aromatischen Aminen. VI. Aromatische Imidodithiocarbonsäureester.* V. Thiosulfocarbaminsäureester aus sekundären aromatischen Aminen. CS_2 reagiert mit sekundären aromatischen Aminen, wenn man in Ggw. von alkoh. NH_3 arbeitet (vgl. Losanitsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3021; C. **92**. I. 59):

$C_6H_5NH\cdot CH_3 + CS_2 + NH_3 = (C_6H_5)(CH_3)N\cdot CS\cdot SNH_4$.

Ammoniummethylphenylthiosulfocarbamat, $C_8H_{12}N_2S_2$ (s. oben), gelbliche, wenig luftbeständige Blättchen, wl. in W. und k. A., unl. in Ä., wird durch sd. W. u. A. und durch SS. sofort zers. — *Ammoniumäthylphenylthiosulfocarbamat*, $C_9H_{14}N_2S_2 = (C_2H_5)(C_6H_5)N\cdot CS\cdot SNH_4$, dem vorhergehenden analog. — Die B. dieser carbaminsauren Salze und ihre Zers. in CS_2 und Amin durch SS. kann zur Trennung von mono- und dialkylierten Anilinen benutzt werden. — Durch Einw. von Halogenalkyl auf eine alkoh. Suspension der erwähnten Ammoniumsalze erhält man die Thiosulfocarbaminsäureester. — *Methylphenylthiosulfocarbaminsäuremethylester*, F. 81,5° (BERTRAM: 88°), Kp. 311°. — *Äthylphenylthiosulfocarbaminsäureäthylester*, F. in Übereinstimmung mit BERNTHSEN und FRIESE 68,5°, Kp. 315°.

VI. **Aromatische Imidodithiocarbonsäureester.** Versetzt man die äth. Lsg. eines sich vom Anilin ableitenden Thiosulfocarbaminsäureesters in der Kälte mit Jodalkyl, so scheidet sich weit langsamer, als bei den aliphatischen Estern, das HJ-Salz des erwarteten Imidodithiocarbonsäureesters ab, das aber bereits durch W. unter Abscheidung des freien Esters zers. wird. Bei 50—70° in Ggw. von 95°/₀ig. A. an Stelle von Ä. verläuft die Rk. sehr kompliziert im Sinne der folgenden Gleichungen:

1. $C_6H_5NH\cdot CS\cdot SCH_3 + CH_3J = C_6H_5N : C(SCH_3)_2\cdot HJ$,
2. $C_6H_5N : C(SCH_3)_2 + HJ + H_2O = C_6H_5NH_2\cdot HJ + CO(SCH_3)_2$,
3. $C_6H_5N : C(SCH_3)_2 + C_6H_5NH_2\cdot HJ = C_6H_5N : C(SCH_3)\cdot NHC_6H_5\cdot HJ + CH_3SH$,
4. $C_6H_5NH\cdot CS\cdot SCH_3 = C_6H_5N : CS + CH_3SH$,
5. $2C_6H_5NH_2 + CO(SCH_3)_2 = CO(NHC_6H_5)_2 + 2CH_3SH$.

Von diesen 5 Gleichungen stellen die 3 ersten die Hauptrk. vor. Die bisher noch unbekannte Rk. 3. vollzieht sich als einzige, wenn der Imidodithiocarbonsäureester mit jodwasserstoffsaurem Anilin trocken auf 150—180° erhitzt wird. — In quantitativer Ausbeute erhält man die Imidodithiocarbonsäureester, wenn man das Jodalkyl anstatt in neutraler in alkal. Lsg. auf den Carbaminsäureester einwirken läßt (vgl. FROMM und BLOCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2212; C. **99**. II. 646):

$$C_6H_5N : C(SCH_3)\cdot SNa + CH_3J = NaJ + C_6H_5N : C(SCH_3)_2.$$

Phenylimidodithiocarbonsäuremethylester, $C_9H_{11}NS_2$ (s. oben), mentholähnliche Prismen von schwachem Geruch, F. 36°, Kp. 300°, l. in den organischen Lösungsmitteln, unl. in W.; bildet nur noch schwierig Salze. Jodhydrat, $C_9H_{11}NS_2\cdot HJ$, F. 110—120°, schäumt bei 130° auf, färbt sich rasch an der Luft und wird durch W. bereits zers. Das Pikrat ist eine zähe, sich mit W. zersetzende M. — *p-Toluylimidodithiocarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{13}NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4N : C(SCH_3)_2$, Kp. 315°, erstarrt in Chlormethyl nicht, gleicht im übrigen der vorhergehenden Verb. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 807—12. 5/8.) DÜSTERBEHN.

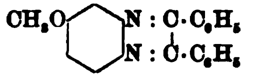
Marcel Delépine, *Schwefel- und Stickstoffverbindungen des Schwefelkohlenstoffs. VII. Thiosulfocarbaminsäureester aus primären Aminen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 28.) Dargestellt wurden die vier folgenden Ester: *Methylthiosulfocarbaminsäuremethylester*, $C_3H_7NS_2 = CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot SCH_3$, dicke Fl., erstarrt in Chlormethyl. — *Methylthiosulfocarbaminsäureäthylester*, $C_4H_9NS_2 = CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot SC_2H_5$, etwas beweglichere Fl. — *Methylthiosulfocarbaminsäurebenzylester*, $C_9H_{11}NS_2 = CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot SCH_2\cdot C_6H_5$, kleine Blättchen, F. 49,5°, unl. in W., ll. in Ä. und Chlf., etwas schwerer in A. — *Phenylthiosulfocarbaminsäurebenzylester*, $C_{14}H_{13}NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot SCH_2\cdot C_6H_5$, ist bereits von FROMM und BLOCH beschrieben. — Die bei der gemäßigten Oxydation der am N alphylierten Thiosulfocarbaminsäureester (durch $FeCl_3$ in w. alkoh. Lsg.) entstehenden Verbb. müssen als

Isothiuramdisulfide (vergl. v. Braun, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 817; C. **1902**. I. 711) betrachtet werden. *Verbindung* $C_{16}H_{16}N_2S_4 = C_6H_5 \cdot N : C(SCH_3) \cdot S \cdot S \cdot C(SCH_3) : N \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln, F. 123°. — *Verbindung* $C_{18}H_{20}N_2S_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(SCH_3) \cdot S \cdot S \cdot C(SCH_3) : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, farblose Nadeln, F. 158°. — Für die Annahme, daſs die Thiosulfocarbaminsäureester aus primären, fetten Aminen die Konstitution $RNH \cdot CS \cdot SR'$, und die aus primären, aromatischen Aminen die Konstitution $RN : C(SH) \cdot SR'$ besitzen, spricht auch folgendes Verhalten. Die Ester aus fetten Aminen sind in schwach alkoh. Kalilauge in der Kälte unl. und liefern mit HNO_2 gelbe Nitrosoverbb., während die Ester aus aromatischen Aminen im ersten Fall l. sind u. im zweiten Fall zu Isothiuramdisulfiden oxydiert werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 812—18. 5/8.) Düsterbehn.

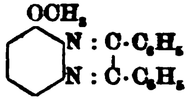
A. Hantzsch, *Über strukturisomere Quecksilbercyanurate.* Über den Gegenstand ist nach anderer Quelle schon (S. 630) berichtet worden. Es entsteht durch Einw. von Merkuriacetat oder Merkurichlorid auf die Lsg. des Natriumcyanurats bei 0° das *normale Merkuricyanurat*, $(CN)_3(Ohg)_3 + 2H_2O$, als weiſser, voluminöser, in keinem bekannten Lösungsmittel l. Körper. Durch Jodkalium, Cyankalium oder Natronlauge wird aus dem Salz das Alkalicyanurat regeneriert. Jodalkyle, Acetylchlorid und Benzoylchlorid reagieren nur in der Wärme, und auch dann nur sehr langsam mit dem Salz. Bei 130° verliert das Salz das Krystallwasser. Es läſst sich weder durch Kochen mit W., noch durch Erhitzen für sich in das isomere Salz überführen. Dieses, das *Merkuriisocyanurat* oder *Tricarbimidquecksilber*, $(CO)_3(Nhg)_3$, entsteht aus der wss. Lsg. der freien S. bei beliebiger Temperatur in wasserfreiem Zustande, aus der Lsg. des Alkalicyanurats rein nur bei 100° und mit 2 Mol. Krystallw., von denen das zweite nur unter Zers. des Salzes abgespalten wird. Das wasserfreie wie das wasserhaltige Salz sind amorphe, unl. Pulver, die mit Schwefelwasserstoff Cyanursäure regenerieren, durch Jodkalium sehr langsam, durch Alkalien gar nicht angegriffen werden. Letzterer Umstand spricht dafür, daſs in diesem Salze das Quecksilber an Stickstoff gebunden ist. Bei Temperaturen zwischen 0° und 100° fällen h. Merkurisalze aus der Lsg. des Alkalicyanurats Gemische des Sauerstoff- und des Stickstoffsalzes. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2717—23. 26/7.) Bodländer.

James E. Marsh, *Die stereochemische Benzolformel.* (J. Chem. Soc. London **81**. 961—64. August. — C. **1902**. II. 350.) Fahrenhorst.

Raphael Meldola und **John Vargas Eyre**, *Eliminierung einer Nitrogruppe bei der Diazotierung. Dinitro-p-anisidin und seine Derivate.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 354.) Die Konstitution des von Reverdin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2595; C. **97**. I. 38) erhaltenen *Nitroanisidins*, $C_6H_3(OCH_3) \cdot NO_2 \cdot NH_2[OCH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4]$, wurde durch Reduktion der Verb. mit Zinkstaub und Eg. und Kochen des Prod. mit Benzil in Essigsäure festgestellt. Hierbei entstand das *Azin*, $C_{21}H_{16}ON_2$ (I.), ockergelbe Nadeln, F. 154—155°, ll. in A. und Bzl., l. in HCl mit orangeroter Farbe, welche beim Verdünnen der Lsg. gelb wird.

I. 

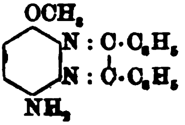
II.

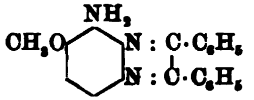
III. 

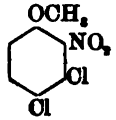
Die B. dieses Azins bestätigt die Ggw. von o-Aminogruppen. Das bei der Reduktion des Nitroanisidins entstehende Methoxyphenylen-o-diamin wurde ferner durch Umwandlung in das *Dibenzoylderivat*, $C_{21}H_{18}O_3N_2$ (II.), braune Nadeln aus Eisessig, F. 251—252°, charakterisiert. — Bei Nitrierung des Acetylderivates des Nitroanisidins entsteht das von Wender zuerst erhaltene *Dinitro-p-acetanisidid*, $C_9H_9O_6N_3$, welches

einfacher direkt aus p-Acetanisidid durch Lösen in k. HNO_3 (D. 1,42) erhalten wird. Flache, hell ockergelbe Nadeln von seidigem Glanz, F. 230—231° (korr.); liefert bei der Hydrolyse *Dinitro-p-anisidin*, $(NO_2 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot OCH_3 = 2:3:4:1)$. Die Konstitution der letzteren Verb. (F. 188°, korr.) wurde durch Überführung in *2,3-Dinitroanisol* festgestellt. Das Dinitroanisol lieferte bei vollständiger Reduktion mit Zinn und HCl ein weißes *Chlorhydrat* des entsprechenden *Diaminoanisols*. Die Base selbst konnte nicht isoliert werden, doch wurde aus dem Chlorhydrat das *Diacetylderivat*, $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3O \cdot C_6H_3(NH \cdot C_2H_3O)_2$, weiße Nadeln aus W., F. 166 bis 167°, und durch Erhitzen mit Benzil das *Azin*, $C_{21}H_{16}ON_2$ (III.), weiße Nadeln aus A., F. 191°, l. in Bzl., unl. in W., l. in konz. HCl mit hellgelber Farbe, dargestellt. — 2,3-Dinitroanisol vom F. 119° giebt beim Lösen in rauchender HNO_3 bei 70° ein *Trinitroderivat*, $C_7H_5O_7N_3$, von noch unbestimmter Konstitution. Strohfarbene, bei schnellem Erhitzen explodierende Platten, F. 155°.

Die vollständige Reduktion des Dinitro-p-anisidins mit Zinn u. HCl liefert ein in freiem Zustand sehr unbeständiges *Triaminoanisol*, dessen Chlorhydrat sich beim Erhitzen in essigsaurer Lsg. in Ggw. eines Überschusses von Na-Acetat leicht mit Benzil kondensiert. Es wurden hierbei zwei Prodd. erhalten. Bei einem Vers. entstand ein *Azin*, $C_{21}H_{17}ON_3$, mikrokrystallinisches, ockerfarbenes Pulver aus Toluol, F. 214—215°, swl. in A., l. in alkoh. HCl mit B. einer strohfarbenen Lsg., dessen Konstitution jedenfalls durch Formel IV. oder V. dargestellt wird.

IV. 

V. 

VI. 

Bei einem anderen Vers., der mit Benzil im Überschuß ausgeführt war, wurde eine *Verbindung* $C_{35}H_{25}O_3N_3$ (?), rotes, mikrokrystallinisches Pulver aus Toluol, F. 258—259°, swl. in den meisten Lösungsmitteln, erhalten, welche vielleicht aus 1 Mol. Triaminoanisol und 2 Mol. Benzil unter Eliminierung von 3 Mol. W. nach der Gleichung:

$$C_7H_{11}ON_3 + 2C_{14}H_{10}O_2 - 3H_2O = C_{35}H_{25}O_3N_3$$

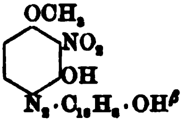
entstanden ist.

Die bei Diazotierung von Dinitro-p-anisidin in Ggw. von HNO_3 oder H_2SO_4 u. Mischen der Lsg. des entstehenden Diazoniumsalzes mit β-Naphtol sich bildende *Azoverbindung*, $C_{17}H_{12}O_6N_4$, stellt rötlichbraune, im durchfallenden Licht rubinrote Blättchen vom F. 277—278° dar. Sie zeigt keinen Phenolcharakter, ist unl. in k. A., l. in alkoh. KOH mit weinroter, in konz. H_2SO_4 mit dunkelblauvioletter Farbe.

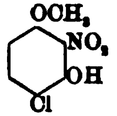
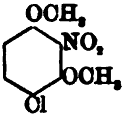
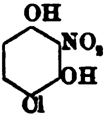
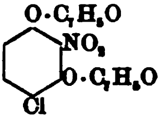
Die *Azoverbindung*, $C_{17}H_{12}O_4N_3Cl$, erhalten bei Diazotierung von Dinitro-p-anisidin in essigsaurer Lsg. in Ggw. von HCl u. Kondensation des Prod. mit β-Naphtol, bildet rote oder rötlichbraune Nadeln; beide Formen schm. bei 249—250° und sind in h. A., Toluol, Eg., Anilin mit roter Farbe löslich. Die Verb. besitzt keinen Phenolcharakter, sie löst sich in alkoh. KOH mit orangeroter, in konz. H_2SO_4 mit rötlichvioletter, beim Verdünnen mehr in Rot übergehender Farbe. — Das aus dem Chlornitrodiazoniumsalz erhaltene *Chlornitroanisol*, $C_7H_6O_3NCl$, krystallisiert in weißen Nadeln vom F. 54°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Bei Reduktion mit Zinn und HCl liefert es das entsprechende *Chloranisidin*, ein mit Dampf flüchtiges Öl. Das Chlorhydrat der letzteren Base bildet weiße Nadeln, das daraus erhaltene *Acetylderivat*, $C_9H_{10}O_2NCl = CH_3O \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot C_2H_3O$, farblose Prismen, erweichen bei 115—125°, schm. bei 147—148°; es verliert kein Chlor beim Kochen mit Natriumamalgam in alkoh. Lsg. — *Benzoylderivat*; $CH_3O \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot C_7H_5O$, weiße Nadeln aus A., F. 130°. — Die betreffs des Mechanismus der Diazotierung

von Dinitro-p-anisidin in Ggw. von HCl geäußerte Ansicht erhält noch dadurch eine Stütze, daß das entstehende Chlordiazoniumsalz beim Erhitzen mit konz. HCl allein oder in Verb. mit Kupferchlorür unter Ersatz der Diazoniumgruppe durch Chlor in das *Dichlornitroanisol*, $C_7H_5O_3NCl_2$ (VI.), übergeht; weiße, sich am Licht violett färbende Nadeln, F. 128°, l. in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wl. in h. W. Bei Reduktion mit Sn und HCl in alkoh. Lsg. entsteht ein *Dichloranisidin*, ein farbloses, beständiges Öl, dessen Zinndoppelsalz und Chlorhydrat, $CH_3O\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH_2HCl$, in weißen Nadeln krystallisieren. Die Base liefert bei der Acetylierung *3,4-Dichlor-2-acetaminoanisol*, $C_9H_9O_2NCl_2$, farblose, rhomboëdrische Tafeln aus verd. A., F. 191—192°.

In Eg. suspendiertes Dinitro-p-anisidin löst sich allmählich auf Zusatz einer $NaNO_2$-Lsg. Die beim Versetzen der so erhaltenen Diazoniumsalzlsg. mit β-Naphtol entstehende *Azoverbindung*, $C_{17}H_{13}O_5N_3$, bildet granatrote Tafeln oder orangefarbene Nadeln aus Eg. Beide Formen verhalten sich gleich und schm. bei 234—235°. Die Verb. besitzt nebenstehende Konstitution. Sie löst sich in verd. wss. Alkalien mit violetter, in konz. H_2SO_4 mit magentaroter Farbe; sie ist wl. in A., leichter l. in Toluol mit orangeroter Farbe. — Daß bei der Diazotierung



des Dinitro-p-anisidins in essigsaurer Lsg. der Ersatz der Nitrogruppe direkt stattfindet, wird noch durch folgende Resultate gezeigt. Kocht man das entstehende Diazoniumsalz mit HCl und Kupferchlorür, so entsteht *Chlornitroresorcinmethyläther*, $C_7H_6O_4NCl$ (VII.), goldrote Platten, F. 89°; bei weiterer Methylierung wird *Chlornitroresorcindimethyläther*, $C_8H_8O_4NCl$ (VIII.), weiße Platten, F. 66—67°, durch k. HNO_3 nicht weiter nitrierbar, erhalten. Behandelt man das Diazoniumsalz anstatt mit Kupferchlorür nur mit konz. HCl und destilliert mit Dampf, so bildet sich infolge Entmethylierung des Monoäthers *Chlornitroresorcin*, $C_6H_4O_4NCl$ (IX.), rote

VII.  VIII.  IX.  X. 

Platten, F. 128°. Diese Verb. liefert ein *Dibenzoylderivat* (X.), weiße Nadeln aus verd. A., F. 130°. Bei Oxydation des Chlornitroresorcins mit Bichromat und H_2SO_4 entsteht eine noch näher zu untersuchende *Verbindung*, welche aus W. in silberglänzenden Platten vom F. 116—117° krystallisiert. (J. Chem. Soc. London **81**. 988 bis 1001. August. Finsbury. Technical College.) FAHRENHORST.

K. J. P. Orton, *Die Einwirkung von Chlor und Brom auf Nitroaminobenzole. Teil I. s-Trisubstituierte Chlornitroaminobenzole.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 354.) *1-Chlornitroamino-2,4,6-trichlorbenzol*, $C_6H_2O_2N_2Cl_4$, kann nur aus PAe. (Kp. 40—45°) krystallisiert werden. In alkoh. Lsg. geht es in s-Trichlorbenzol über, indem sich aus dem zunächst entstehenden Nitroamin durch die Ggw. von A. und HCl ein Diazoniumsalz bildet, welches dann mit dem A. unter Eliminierung der Diazogruppe reagiert. — *1-Chlornitroamino-2,4,6-tribrombenzol*, $C_6H_2O_2N_2ClBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot NCl\cdot NO_2$, *1-Chlornitroamino-4-chlor-2,6-dibrombenzol*, $C_6H_2O_2N_2Cl_2Br_2 = C_6H_2ClBr_2\cdot NCl\cdot NO_2$, *2-Chlornitroamino-3,5-dibromtoluol*, $C_7H_5\cdot O_2N_2ClBr_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot NCl\cdot NO_2$, u. *4-Chlornitroamino-3,5-dibromtoluol*, $C_7H_5\cdot O_2N_2ClBr_2$, schmelzen zu roter Fl. — *1-Chlornitroamino-2,3,4,6-tetrabrombenzol*, $C_6HO_2N_2ClBr_4 = C_6HBr_4\cdot NCl\cdot NO_2$, F. 61—62° unter Zers. — Das ein H-Atom in o-Stellung zur Aminogruppe besitzende *1-Nitroamino-2,4-dichlorbenzol* liefert bei Einw. von Chlor oder Chlorkalk kein Chlornitroamin. Mit Chlor entsteht haupt-

sächlich 2,4-Dichlor-6-nitroanilin, mit Chlorkalk in essigsaurer Lsg. dagegen andere noch näher zu untersuchende Verbb. (J. Chem. Soc. London 81. 965—68. August. London. E. C. St. BARTHOLOMEW's Hospital and College.) FAHRENHORST.

Edward W. Lewis, *Tribromphenolbromid (Dibrombenzolketodibromid).* (J. Chem. Soc. London 81. 1001—4. August. City and Guilds of London Institute. Central Technical College. Chem. Department. — C. **1902**. II. 358.) FAHRENHORST.

W. N. Hartley, James J. Dobbie und **Alexander Lauder**, *Die Absorptionsspektra des Phloroglucins und einiger seiner Derivate.* (J. Chem. Soc. London **81**. 929—39. August. — C. **1902**. II. 358.) FAHRENHORST.

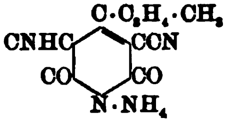
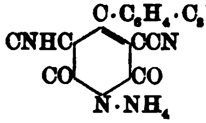
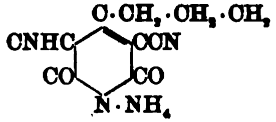
Icilio Guareschi, *Kondensation der Aldehyde mit Cyanessigester.* I. Mitteilung. Bei der Rk. zwischen Aldehyden, Cyanessigester und Ammoniak verwandelt der dabei auftretende H_2 (vergl. Atti R. Accad. Torino [3] **32**. 11; **34**; C. **97**. I. 927; **99**. II. 113) die neben den *Dicyandioxypyridinen* sich intermediär bildenden ungesättigten *Cyanacetamidderivate* in die entsprechenden gesättigten Verbb. gemäfs dem Schema:

$$R\cdot CHO + CH_2(CN)COOC_2H_5 + NH_3 = C_2H_5OH + H_2O + R\cdot CH{:}C(CN)(CONH_2),$$
$$R\cdot CH : C(CN)(CONH_2) + H_2 = R\cdot CH_2\cdot CH(CN)(CONH_2),$$

so dafs diese Rk. auch zur Darst. von *monoalkylsubstituierten Cyanacetamiden* dienen kann. Die nicht in allen Fällen beobachtete B. des CARRICK'schen Körpers erklärt sich durch den Zusammentritt von $R\cdot CH : C(CN)(CO\cdot NH_2)$ mit $R\cdot CH : C(CN)(CO_2C_2H_5)$ = CARRICK'sche Verb.

I. m-Toluylaldehyd und Cyanessigester. Das Gemisch von ca. 12 g des Aldehyds, 25 ccm des Esters u. 30 ccm wss., ca. 22%ig. NH_3 liefert drei Reaktionsprodd.: a) einen auch in sd. W. fast unl. Körper, F. 194—198°; b) zwei darin lösl. Körper, *α*) l. in Ä., F. 105—107°, *β*) darin unl. Dieser letztere erwies sich als das *NH_4-Salz* des *m-Tolyldicyanglutakonimids*, $C_{14}H_8(NH_4)N_3O_2$ (Formel I.), aus W. farblose Nadeln, F. über 290°, l. in Pyridin. Beim Erhitzen mit 60%ig. H_2SO_4 liefert das NH_4-Salz die *m-Tolylcyanvinylessigsäure*, $(C_6H_4CH_3)C(:CHCN)CH_2\cdot COOH$, seine wss. Lsg. giebt mit KCl einen krystallinischen, mit $FeCl_3$ einen gelbrötlichen, mit $FeSO_4$ einen weifsen, mit verschiedenen Alkaloiden, z. B. noch mit einer 1‰ig. Lsg. von *Nikotinchlorhydrat* Ndd. — Ag-Salz, $C_{14}H_8AgO_2N_3$. B. aus dem NH_4-Salz mittels $AgNO_3$. Mikrokrystallinischer, weifser, wl. Nd. Cu-Salz, $(C_{14}H_8N_3O_2)_2Cu + 6H_2O$. B. aus dem NH_4-Salz mittels $CuSO_4$. Das durch Erhitzen auf 100° wasserfreie, ziegelrote Salz nimmt an der Luft vollständig sein Krystallw. wieder auf. — *m-Tolyl-α-cyanacetamid*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CN)CONH_2$. Aus W. oder A. breite, glänzende Plättchen, F. 108,5—109,5°, von neutraler Rk., sll. in Pyridin, die mit $Mg(OH)_2$ erst bei längerer Einw., mit KOH sofort NH_3 liefern.

II. Cuminaldehyd und Cyanessigester. Das Gemisch von 15 g des Aldehyds, 25 ccm Methylcyanessigester und 30 ccm wss. NH_3 (D. 0,900) ergiebt: a) das NH_4-Salz des *Propylphenyl-β-β-dicyanglutakonimids*, $C_{16}H_{12}(NH_4)N_3O_2$ (II.), aus W.

I. 
II. 
III. 

dünne, gelbliche Nadeln, F. über 290°, unl. in Ä., l. in A. u. in Pyridin, auch auf Zusatz von W. Ag-Salz, $C_{16}H_{12}AgN_3O_2$. Gelblichweifser Nd. Cu-Salz, $(C_{16}H_{12}N_3O_2)_2Cu + 8H_2O$ (?), dünne, gelbgrünliche Nadeln, die bei 110—115° ihr Krystallwasser völlig verlieren, um es an der Luft wieder aufzunehmen. Mit 60%ig. H_2SO_4 liefert

das NH_4-Salz beim Kochen die *β-Propylphenyl-γ-cyanvinylessigsäure (Cumyl-γ-cyanvinylessigsäure)*, $(C_6H_4C_3H_7)C(:CHCN)CH_2COOH$, seine wss. Lsg. fällt mit konz. HCl, giebt mit $FeCl_3$ einen braunrötlichen, mit Bromwasser, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $Co(NO_3)_2$ u. auch mit KCl, mit letzterem selbst in 1%ig. Lsgg., Ndd. Die ammoniakalische Lösung des NH_4-Salzes bildet mit ammoniakalischem $CuSO_4$ ein krystallinisches Cuproammoniumsalz, während auch die Alkaloide mit dem NH_4-Salz Niederschläge geben, z. B. Coniinbromhydrat das entsprechende *Coniinsalz*, $C_{16}H_{12}(C_8H_{17}N)N_2O_2$, farblose, geruchlose Nadeln, bezw. Prismen, F. 251—252°. Verschieden von diesem in der Krystallform ist das entsprechende *Nikotinsalz*, $(C_{16}H_{12}N_2O_2)_2C_{10}H_{14}N_2$, aus sehr viel sd. W. glänzende Krystalle, F. gegen 300°, die, im Gegensatz zu dem Coniinsalz, auch in verd. Lsgg., selbst in Lsgg. bis 1 : 5000, entstehen. — b. *Cumylcyanacetamid (α-Cyanpropylphenylhydrozimtamid)*, $C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CN)CONH_2$, aus siedendem W. lange, farblose, glänzende Nadeln, wl. in k. W. (1 Tl. in etwa 4000 Tln. W. bei 15°), sll. in Pyridin, l. in Ä., F. 144—145°, sublimierbar, aber unter teilweiser Zers., giebt mit selbst verd. KOH NH_3.

III. n-Butylaldehyd und Cyanessigester. Die Rk. zwischen 10 g des Aldehyds, 27 ccm Cyanessigsäuremethylester und 35 ccm wss. NH_3, D. 0,900, ergab a. das NH_4-Salz des *n-Propyldicyanglutakonimids*, $C_{10}H_8(NH_4)N_3O_2$ (III.), aus W. farblose, glänzende Nadeln von sehr bitterem Geschmack, l. in k. W., sll. in Pyridin. Ag-Salz, weißer, krystallinischer Nd., l. in sd. W., jedoch dabei sich etwas zers. Mit 60%iger H_2SO_4 liefert das NH_4-Salz beim Erhitzen die *β-Propyl-γ-cyanvinylessigsäure*, $(CH_3CH_2CH_2)C(:CHCN)CH_2COOH$, während seine wss. Lsg. mit $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, KCl, sowie Cinchonin, Chinin u. Nikotin — mit dem Chlorhydrat des letzteren selbst in Lsgg. von 1 : 2000 — charakteristische Ndd. giebt. — b. *n-Butylcyanacetamid (β-Propyl-α-cyanpropionamid)*, $C_3H_7CH_2\cdot CH(CN)CONH_2$, aus W. glänzende, dünne, breite Nadeln, F. 125,5—126,5°, sublimierbar, l. in Ä., sll. in Pyridin.

IV. Benzaldehyd und Cyanessigester. Dabei entsteht neben *Phenyldicyandioxypyridin* (l. c.) und einer in W. unl. Verb., dem CARRICK'schen Körper (?), das *Benzylcyanacetamid*, $C_{10}H_{10}N_2O$, aus W. oder A. glänzende, sublimierbare Krystalle, F. 133—133,5°, l. in Ä.

V. Anisaldehyd und Cyanessigester. Der in Ä. l. Körper erwies sich als *Anisylcyanacetamid*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH_2CH(CN)CONH_2$, farblose, dünne, glänzende Nadeln, F. 172°, l. in sd. W. und A. — Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Estr. aus Atti della R. Accad. Torino 37. 15/6.* [Juni.] Turin. Chem.-pharmazeut. und toxikol. Univ.-Inst. 21 SS.; Sep. vom Vf.) ROTH.

F. J. Alway, *Über p-Azoxybenzaldehyd*. Wie schon in der kürzlichen Mitteilung über Azoxybenzylidenbasen (S. 445) angekündigt, hat Vf. nachgewiesen, daß die von KIRPAL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1597; C. 97. II. 349) als p-Azoxybenzaldehyd beschriebene Substanz mit der von GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 3037; C. 97. I. 286) bei der elektrolytischen Reduktion des p-Nitrobenzaldehyds und Behandlung des primären Prod. mit $FeCl_3$ oder verd. SS. erhaltenen Verb. identisch ist. — Die elektrolytische Reduktion des p-Nitrobenzaldehyds wurde genau nach GATTERMANN's Vorschrift ausgeführt. Das zunächst enstehende primäre Produkt, N-p-Formylphenyläther des p-Nitrobenzaldoxims, geht nach zehnstündiger weiterer Reduktion in das *sekundäre Produkt* über. Letzteres ist eine rote Substanz, schm. nicht unter 330°, scheint sich aber bei 220—230° zu zers. Ohne Veränderung l. in konz. H_2SO_4; beim Kochen mit verd. SS. oder bei Oxydation mit $FeCl_3$ entstehen p-Nitrosobenzaldehyd u. p-Azoxybenzaldehyd; der letztere wird hierbei in weit besserer Ausbeute erhalten, als aus dem primären Reduktionsprod. des Nitrobenzaldehyds. Eine Analyse des sekundären Prod. konnte, da eine Umkrystallisation mangels eines

geeigneten Lösungsmittels unmöglich war, nicht ausgeführt werden. *p-Azoxybenzaldehyd*, $C_{14}H_{10}O_3N_2$ (S. 445), kann sowohl aus dem primären, wie aus dem sekundären Reduktionsprod. des p-Nitrobenzaldehyds u. ebenso aus p-Nitrosobenzaldehyd erhalten werden; wl. in h. W., k. A. u. Lg., l. in h. Lg., ll. in Bzl. u. Eg. Durch verd. SS. wird er nicht verändert, ebensowenig durch konz. H_2SO_4 bei 100°. Bei Oxydation mit Chromsäure in Eg. entsteht p-Azoxybenzoësäure, bei Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wurden rote, noch nicht näher untersuchte Krystalle erhalten. Der p-Azoxybenzaldehyd wurde ebenfalls auch nach der Methode von KIRPAL (l. c.) aus p-Nitrobenzaldehyd durch Kochen mit Zinkstaub in wss. Lsg. dargestellt. Wie sich ergab, beruht diese Rk. auf der Ggw. von O und wird durch Alkalien günstig beeinflufst. Der von KIRPAL angegebene F. 194° ist zu hoch, alle erhaltenen Proben des Aldehyds schm. vielmehr bei 190° (unkorr.). — *p-Azoxybenzaldehydhydrazon*, $C_{26}H_{22}ON_6 = ON_2(C_6H_4\cdot CH:N\cdot NHC_6H_5)_2$, wurde aus p-Azoxybenzaldehyd, p-Nitrosobenzaldehyd oder dem N-p-Formylphenyläther des p-Nitrobenzaldoxims durch Einw. von Phenylhydrazin erhalten. Orangefarbene Blättchen aus Bzl. oder Pyridin, F. 228° bei schnellem Erhitzen, zers. sich bei langsamem Erhitzen bei 218—225°. — *p-Azoxybenzylidenanilin*, $C_{26}H_{20}ON_4 = ON_2(C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_5)_2$, aus dem Aldehyd durch Kochen mit Anilin. Gelbe Blättchen, F. unscharf 185—192°. — *Nitro-p-azoxybenzaldehyd*, $C_{14}H_9O_5N_3 = (NO_2)(CHO)C_6H_3\cdot N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot$ (mit O-Brücke zwischen den beiden N) CHO, aus p-Azoxybenzaldehyd u. rauchender HNO_3; gelbe Nadeln aus Eg., F. 171 bis 172°, unl. in W., wl. in A. u. k. A., ll. in h. Essigsäure. — *p-Azoxybenzalchlorid*, $C_{14}H_{10}ON_2Cl_4 = ON_2(C_6H_4\cdot CHCl_2)_2$, aus dem Aldehyd (1 Mol.) und PCl_5 (4 Mol.); orangefarbene Blättchen, F. 115—116°.

Der N-p-Formylphenyläther des p-Nitrobenzaldoxims, das primäre Produkt der elektrolytischen Reduktion des p-Nitrobenzaldehyds, reagiert mit Phenylhydrazin in absolut alkoholischer Lsg. unter B. des *Hydrazons*, $C_{20}H_{16}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (mit O-Brücke zwischen CH und N); dunkelrote Blättchen, F. 222°, unl. in A., Bzl., Aceton, CS_2, k. A., wl. in h. A. und Eg., ll. in h. Pyridin u. Nitrobenzol. Neben diesem Hydrazon entstehen die Hydrazone des p-Azoxybenzaldehyds u. des p-Nitrobenzaldehyds, u. zwar sehr vorwiegend, sobald man statt absolutem verd. A. anwendet. — Erhitzt man den N-p-Formylphenyläther mit Anilin, so entsteht das *Anilid des p-Aldehydohydrazobenzols*, $C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_5$; orangefarbene Blättchen, F. 183—186°, aus Benzol, wenig löslich in Ligroin, Alkohol, Aceton.

p-Nitrosobenzaldehyd reagiert mit konz. H_2SO_4 unter B. einer tiefvioletten Lsg. Beim Eingiefsen in Eiswasser fällt eine rote *Verbindung* aus, welche, aus Eg. umkrystallisiert, ein dunkelrotes Pulver der Zus. $(C_7H_5O_2N)_x$, F. 204—206°, bildet; unl. in W., A., Lg., wl. in Eg., h. Bzl., h. A. Die Konstitution der Verb. bleibt noch aufzuklären. — Kocht man eine Mischung von p-Nitrosobenzaldehyd (1 Mol.), Anilin (2 Mol.) und Essigsäure (1 Mol.) einige Minuten, so entsteht *Benzolazobenzylidenanilin*, $C_{19}H_{15}N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_5$, kleine, orangefarbene Nadeln, F. 125—130°, wl. in k. A., Lg., Bzl., l. in h. Lg., sll. in h. A. u. Bzl. Beim Lösen der Verb. in h. verd. Essigsäure erhält man *Benzolazobenzaldehyd*, $C_{13}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CHO$, bräunlichrote Tafeln aus A., F. 116°, wl. in k. A. u. Lg., ll. in Bzl., Eg. und h. A. Das *Hydrazon des Benzolazobenzaldehyds*, $C_{19}H_{16}O_4$, entsteht beim Behandeln der h. Lsg. in Essigsäure mit Phenylhydrazin; lange, rote Nadeln aus Eg., F. 154°.

Vf. ist beschäftigt, den p-Nitrobenzaldehyd denselben Rkk. zu unterwerfen, wie die m-Verb., und die bei Einw. von kaustischen Alkalien auf p-Nitrobenzylanilin

entstehende Substanz zu untersuchen. (Amer. Chem. J. 28. 34—48. Juli. [16/4.] Nebraska Wesleyan University. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

Ernest Bowman Ludlam, *Die Darstellung gemischter Ketone durch Erhitzen der gemischten Kalksalze organischer Säuren.* (J. Chem. Soc. London 81. 1185—93. August. Bristol. University College. — C. 1902. II. 196.) FAHRENHORST.

Francis E. Francis und **Ernest Bowman Ludlam**, *Isomere Additionsprodukte des Methyl-, Äthyl- und Propylbenzylketons mit Benzylidenanilin.* Teil IV. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 198.) *Methylbenzylketonbenzylidenanilin*, $C_{22}H_{21}ON$. — *Propylbenzylketonbenzylidenanilin*, $C_{24}H_{25}ON$. — *Äthylbenzylketonbenzylidenanilin* wurde nur in einer Modifikation vom F. 161° (nicht, wie in der kurzen Mitteilung angegeben, in dreien) erhalten. (J. Chem. Soc. London 81. 956—61. August. Bristol. University College.) FAHRENHORST.

Arthur George Perkin und **E. Yoshitake**, *Bestandteile des Acacia- und Gambirkatechus. Teil I.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 198.) Das aus Gambirkatechu erhaltene *Katechin-b* ist wl. in k. W., l. in Äthylacetat und Ä., ll. in A. Nach dem Trocknen bei 100° wird es in Ä. und Äthylacetat unl. Was. $FeCl_3$ giebt grüne Fl. und bei Ggw. von Na-Acetat eine tiefviolette Färbung. Es enthält keine Methoxylgruppe u. ist optisch inaktiv. Pb-Salz, $C_{15}H_{14}O_6 \cdot Pb(C_2H_3O_2)_2$, entsteht bei Behandlung einer h. wss., wenig Essigsäure enthaltenden Lsg. des Katechins mit Bleiacetat; farblose, prismatische Nadeln. *Azobenzolderivat*, $C_{27}H_{22}O_6N_4$, sintert bei 185°, F. 193—195° unter Zers., unl. in h. A., l. in verd. Alkalien mit orangeroter Farbe. — *Katechin-a* aus Acaciakatechu sintert bei ca. 140°, wird dann wieder fest u. schm. endlich bei 204—205° unter Zers. Es liefert ein krystallinisches Pb-Salz. — *Azobenzolderivat* lachsrote Nadeln, schm. unter Zers., swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Pentabenzoylderivat*, $C_{50}H_{34}O_{11} = C_{15}H_9O_6(C_7H_5O)_5$, ll. in Aceton, unl. in k. A. — Alle untersuchten Katechine geben mit Fichtenholz und HCl die Phloroglucinrk. (J. Chem. Soc. London 81. 1160—73. Aug. Yorkshire College. Clothworkers Research Laboratory. Dyeing Department.) FAHRENHORST.

S. Avery, *Ein Beitrag zur Chemie der aromatischen Glutarsäuren* (vgl. Amer. Chem. J. 20. 509. 516; C. 98. II. 274). β-p-Tolylglutarsäure (in Gemeinschaft mit **H. C. Parmelee**). p-Methylbenzaldehyd wurde mit Acetessigester zu p-Tolylakrylsäure, deren Ester sodann mit Natriummalonsäureester kondensiert und der hierbei entstehende Carbonsäureester mit HBr verseift. Die so erhaltene *β-p-Tolylglutarsäure*, $C_{12}H_{14}O_4$, bildet durchsichtige Prismen, F. 165—167°, l. in h. W., Chlf. und Essigäther, weniger l. in Äther, unl. in Benzol, PAe. und Wasser von 0°. Ag-Salz, $Ag_2C_{12}H_{12}O_4$, weißes, amorphes, Cu-Salz, $CuC_{12}H_{12}O_4 \cdot H_2O$, grünes, krystallinisches, Ca-Salz, $CaC_{12}H_{12}O_4$, weißes, krystallinisches Pulver. Beim Erhitzen der S. über den F. oder bei Behandlung mit Acetylchlorid entsteht *β-p-Tolylglutarsäureanhydrid*, federartige Krystalle, F. 153°. Mit Anilin bildet es in Benzollösung *β-p-Tolylglutaranilsäure*, glänzende, weiße Nadeln aus A., F. 194—196°, Ag-Salz, $AgC_{18}H_{18}O_3N$, welche beim Erhitzen über ihren F. unter schwacher Zers. *β-p-Tolylglutaranil*, $C_{18}H_{17}O_2N$, lange Nadeln aus A., F. 174,5°, liefert.

β-m-Nitrophenylglutarsäure (in Gemeinschaft mit **M. C. Gore**). Die m- und p-Säure wurden von KNÖVENAGEL schon erhalten, welcher aber keine Derivate beschrieb. Die m-S. wurde dargestellt durch Kondensation von Natriummalonsäuremit m-Nitrozimtsäureester und Verseifung des gebildeten Tricarbonsäureesters mit HBr. *β-m-Nitrophenylglutarsäure*, $C_{11}H_{11}O_6N$, bildet eine weiße, krystallinische M., F. 205—206°, ll. in A. und Ä., weniger l. in W., swl. in Bzl., Chlf., PAe. Ag-Salz, $Ag_2C_{11}H_9O_6N$, weißes, amorphes Pulver. Ca-Salz, $CaC_{11}H_9O_6N \cdot H_2O$, fällt beim

Versetzen der Lsg. des NH_4-Salzes mit $CaCl_2$ erst nach Zusatz von A.; weifs, krystallinisch. Ba-Salz, $BaC_{11}H_9O_6N$, sehr feinkrystallinische, weifse Fällung. Cu-Salz, $CuC_{11}H_9O_6N$, grünes, amorphes Pulver. *β-m-Nitrophenylglutarsäureanhydrid* aus der S. u. Acetanhydrid; weifse, seidig glänzende Krystalle, F. 170,5°, unl. in Bzl. u. PAe., l. in A. unter Umwandlung in die S. Aus dem Anhydrid und Anilin in Bzl. entsteht *β-m-Nitrophenylglutaranilsäure*, $C_{17}H_{16}O_5N_2$, weifse, krystallinische Fällung, F. 160°, l. in A., unl. in Bzl. und PAe. Ag-Salz, $AgC_{17}H_{15}O_5N_2$, weifs, sehr gelatinös, wird durch Licht nicht leicht angegriffen, wird bei 120° schnell schwarz.

β-p-Nitrophenylglutarsäure (in Gemeinschaft mit **Hal. T. Beans**). Bei der Nitrierung von *β*-Phenylglutarsäure mit rauchender HNO_3 in der Kälte entsteht neben wenig *β-o-Nitrophenylglutarsäure* (hellgelbe Krystalle aus W., F. 175°, l. in h. W.) hauptsächlich *β-p-Nitrophenylglutarsäure*. Sie bildet farblose, kurze Prismen, F. 237°, l. in A. und Eg., swl. in Bzl. und h. W., unl. in Chlf., Ä., Lg. Ag-Salz, $Ag_2C_{11}H_9NO_6$, weifse, körnige, lichtbeständige Fällung. Ca-Salz, $CaC_{11}H_9O_6N$, weifse, glänzende Flocken, l. in W., unl. in A. Ba-Salz, $BaC_{11}H_9O_6N$, weifse, seidige krystallinische Fällung. — *β-p-Nitrophenylglutarsäureanhydrid*, $C_{11}H_9O_5N$, aus der S. durch Kochen mit Acetanhydrid; hellgelbe Krystalle, F. 122,5°, aus Essigäther. Wl. in h. Bzl., unl. in k. Bzl., l. in h. A. unter Rückverwandlung in die S., von W. wird es nur schwierig angegriffen. — *β-p-Nitrophenylglutarsäuredimethylester*, $C_{13}H_{15}O_6N$, aus dem Anhydrid u. Methylalkohol durch HCl-Gas. Farblose Platten, F. 62°, unl. in W., sl. in A. — *β-p-Nitrophenylglutaranilsäure* entsteht aus dem Anhydrid u. Anilin in Bzl. Es scheiden sich hellgelbe Nadeln aus, welche bei 105° unter Entw. von Benzoldampf schmelzen. Bei Umkrystallisation aus verd. A. erhält man farblose, glänzende Flocken vom F. 120—121°. Ag-Salz, $AgC_{17}H_{15}O_5N_2$, weifs, gelatinös, beständig bei 120°, schwärzt sich am Licht nur schwierig. Die Anilsäure liefert beim Erhitzen *β-p-Nitrophenylglutaranil*, weifse, feine Nadeln aus Aceton oder Eg., F. 203°. (Amer. Chem. J. **28**. 48—59. Juli. University of Nebraska. Chem. Lab.)

FAHRENHORST.

F. D. Chattaway, *Substituierte Stickstoffchloride, welche die Azogruppe enthalten.* J. Chem. Soc. London **81**. 982—84. Aug. London. E. C. St. BARTHOLOMEW's Hospital and College. Chem. Lab. — C. **1902**. II. 360.)

FAHRENHORST.

F. D. Chattaway und **J. Mello Wadmore**, *Stickstoffchloride und -bromide, (welche sich von o-substituierten Aniliden ableiten.* (J. Chem. Soc. London **81**. 984 bis 987. Aug. London. E. C. St. BARTHOLOMEW's Hospital and College. Chem. Lab. — C. **1902**. II. 360.)

FAHRENHORST.

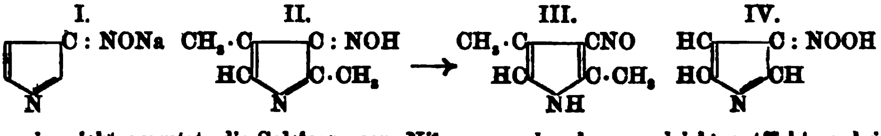
E. Parone, *Über die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des ätherischen Gardeniaöles.* Zur Gewinnung von reinem *Gardeniaöl* wurden frische, in der kurzen Zeit ihrer Blüte gesammelte Gardenien (je 5 kg) in 3 l Vaselinöl je 24 Stunden maceriert, dann von der trüben, wss. Fl. befreit, mehrere Stunden mit geringen Mengen absoluten Alkohols extrahiert, filtriert, mit dem Sechsfachen ihres Volums einer 16%igen Lsg. von Natriumsulfat in der Kälte behandelt u. die letzten Mengen des Gardeniaöles mittels Ä. isoliert. Die über Chlorcalcium entwässerte, rasch filtrierte und mittels eines CO_2-Stromes getrocknete Fl. (Ausbeute aus 250 kg Blüten 176 g) bildet ein klares, gelbliches Öl, $D^{20,5}$. 1,009, Kp_{755}. 204° unter teilweiser Zers., bei längerem Erhitzen auch schon gegen 200° sich zers., ll. in A. und Äther. $[\alpha]_D$ = +1,47° (bei 20°, 50 mm Rohr). Bei der Destillation unter vermindertem Druck (12—15 mm) liefs sich das Öl (170 g) in die Fraktionen: a) Kp_{12-15}. 84—91°: 25 g; b) Kp_{12-15}. 91—104°: 114 g und c) Kp_{12-15}. 104—150°: 12 g, zerlegen, u. in diesen wurden als Bestandteile des Gardeniaöles folgende Körper nachgewiesen: *Benzylessigester*, *Styrolylessigester*, *Linalool*, *Linalylessigester*, *Terpineol* u. *Anthranil-*

säuremethylester. Höchst wahrscheinlich sind auch geringe Mengen von *Benzoësäure*, in Form eines Esters, u. von anderen nicht näher bestimmten Substanzen vorhanden. Das Benzylacetat bildet den Hauptbestandteil des Gardeniaöles, das seinen besonderen Duft vor allem dem *Styrolylessigester*, $C_6H_5CH(OC_2H_3O)CH_3$, verdankt, wie Vf. sich durch eine synthetische Darst. dieses Esters, D[15]. 1,058, Kp. gegen 215° unter Zers., überzeugen konnte. (Boll. Chim. Farm. **41**. 489—98. Juli. [26/2.] Messina.) Roth.

Arthur George Perkin, *Bemerkungen über Luteolin und Apigenin*. Kiliani u. Mayer haben nachgewiesen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3577; C. **1901**. II. 1317), daſs Fleischer's Digitoflavon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1184; C. **99**. I. 1293) mit Luteolin identisch ist, also vier Hydroxylgruppen besitzt. Sie geben aber an, daſs bei Benzoylierung des Digitoflavons nach der von Fleischer und der von Perkin gegebenen Vorschrift nur ein Tribenzoylderivat vom F. 200—201° erhalten werde, welches bei weiterer Benzoylierung nach Deninger's Methode in Tetrabenzoylluteolin übergeht. Im Gegensatz dazu hält Vf., auf neue Analysen gestützt, daran fest, daſs sein nach der Methode von Schotten-Baumann erhaltenes Benzoylluteolin vom F. 200—201° ein Tetrabenzoylderivat ist. Er erhielt ferner bei einem Verf. auch Fleischer's *Tribenzoylluteolin*, F. 217—218°, swl. in Bzl.

Apigenin. Im Gegensatz zu den Behauptungen anderer Autoren hält Vf. an seinem früheren Resultat fest, daſs Apigenin schwache, färbende Eigenschaften besitzt. — Der F. des *Acetylapigenindiäthyläthers* ist früher irrtümlicherweise falsch angegeben worden (J. Chem. Soc. London **71**. 815; C. **97**. II. 312. 495). Er ist 151—152° und nicht 181—182°. (J. Chem. Soc. London **81**. 1174—76. August. Yorkshire College. Clothworkers Research Laboratory. Dyeing Department.) Fahrenhorst.

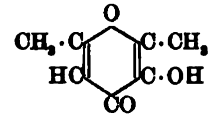
A. Angeli, F. Angelico und E. Calvello, *Über einige Derivate des Pyrrols*. (Vgl. Angelico u. Calvello, Gaz. chim. ital. **31**. II. 4; C. **1901**. II. 778.) Nur die Pyrrole und Indole, welche ein Atom in β-Stellung unbesetzt enthalten, können in die entsprechenden Nitrosoverbb. übergeführt werden, so daſs diese Rk. zur Konstitutionserkennung von Pyrrolderivaten, z. B. des *Hämopyrrols* von Nencki (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1687; C. **1901**. II. 312) benutzt werden könnte. Die aus ihren Na-Salzen (Formel I.) in Freiheit gesetzten Verbb., wie *Nitrosophenylindol* u. *Nitrosotriphenylpyrrol*, sind gelb gefärbt, wie das *Nitrosomethylindol*, doch nimmt dessen Chlf.-Lsg., besonders in der Wärme, eine grünliche Färbung an. Dargestellt wurden noch die Na-Salze von *Nitrosopyrrol*, *α,α-Dimethylpyrrol* und *α. Dimethylpyrrol*; bei vorsichtiger Zers. der verd. wss. Lsg. des letzteren mit verd. Schwefelsäure nach dem Überschichten mit Ä., nimmt dieser eine allmählich verschwindende grüne Färbung an, indem das in Freiheit gesetzte *Isonitrosopyrrol* (Formel II.) sich in ein wahres *Nitrosoderivat* (III.) verwandelt. *Nitrosoindole* werden von Hydroxyl-



amin nicht zersetzt, die Salzlsgg. von *Nitrosopyrrolen* dagegen leicht entfärbt, wobei z. B. aus dem Na-Salz des α,α-Dimethylnitrosopyrrols höchst wahrscheinlich ein *Trioxim* der Formel $CH_3\cdot C(NOH)\cdot CH_2\cdot C(NOH)\cdot C(NOH)\cdot CH_3$ entsteht, das ein *Tribenzoylderivat* liefert. Auch gegen Oxydationsmittel verhalten sich Nitrosoindole und Nitrosopyrrole verschieden, indem letztere dabei tiefer zersetzt werden. Mit Äthylnitrat liefert das Pyrrol bei Ggw. von metallischem Na (vergl. Thiele, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 670; C. **1900**. I. 808) ein krystallinisches, gelbbraunes Pulver, wahrscheinlich das Na-Salz der *Pyrrolnitronsäure* (IV.), l. in W., im Vakuum be-

ständig, an der Luft oder im Exsikkator in trockenem Zustand spontan verbrennend. Das entsprechende Ag-Salz explodiert heftig beim Erhitzen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. II. 16—18. Palermo. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH.

T. Tickle und **J. Norman Collie**, *Einige Hydroxypyronderivate.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 371.) *Hydroxydimethylpyron* (s. nebenstehende Formel) ist ll. in W., A., Ä., Chlf., wl. in PAe., mit Dampf leicht flüchtig. Vereinigt sich nicht mit HCl. Beim Erhitzen mit konz. NH_3 im Einschlußrohr entsteht eine in Nadeln krystallisierende neue *Verbindung*, welche mit $FeCl_3$ eine fast blaue Färbung giebt. — *Hydroxycomensäure*, $C_6H_4O_6$, krystallisiert mit 3 Mol. W.; die mit $FeCl_3$ entstehende violette Färbung geht bei Überschuß an $FeCl_3$ infolge Oxydation in rot über; die S. ist l. in W. und A., weniger l. in Ä., fast unl. in Chlf. (J. Chem. Soc. London **81**. 1004—7. August. Research Laboratory of The Pharmaceutical Society of Great Britain.) FAHRENHORST.



Physiologische Chemie.

Maurice Javillier, *Nachweis und Gegenwart von Labferment in Pflanzen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 818—22. 5/8. — C. **1902**. II. 288.) DÜSTERBEHN.

P. P. Dehérain und **E. Demoussy**, *Experimentelle Vorführung der Zersetzung der Kohlensäure durch die besonnten Blätter.* Die Blätter entwickeln im Sonnenlicht O durch Zers. des CO_2. Um diesen Vorgang auch an nicht unter W. lebenden Pflanzen, bei denen die von CLOEZ u. GRATIOLET angegebene Methode häufig versagt, experimentell vorführen zu können, haben Vff. folgende Versuchsanordnung ersonnen. Sie bringen die beblätterten Stengel in eine Gasglocke von 150—200 ccm Fassungsvermögen, stülpen diese über eine gesättigte CO_2-Lsg., wobei sie durch Neigen der Glocke den größten Teil der Luft (bis auf etwa 50 ccm) entweichen lassen, und tauchen die Glocke darauf in einem großen, mit CO_2-Lsg. gefüllten Gefäß völlig unter, so daß während der Sonnenbestrahlung eine Temperaturerhöhung der Luft in der Gasglocke vermieden wird. Man beobachtet unter diesen Umständen in der Glocke sehr bald eine Vergrößerung des Gasvolums, da der durch Zers. des CO_2 entstehende O in W. wl. ist. Wenn das Volum sich etwa verdoppelt hat, kann der O bereits durch einen glimmenden Holzspan nachgewiesen werden. — Eine gleichzeitige Entw. von brennbaren Gasen (CO, H oder KW-stoffen) konnte nicht beobachtet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 274—75. [4/8.*].) DÜSTERB.

Ed. Griffon, *Untersuchungen über die Chlorophyllassimilation teils auf der Oberseite, teils auf der Unterseite belichteter Blätter.* Die Verss. des Vf.'s haben ergeben, daß das Palissadenparenchym der Blätter thatsächlich für die Zers. des CO_2 eingerichtet ist. Diese Anpassung an eine derartige Thätigkeit findet wahrscheinlich ihre Erklärung in den Hypothesen von STAHL und HABERLANDT. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 303—5. [4/8.*].) DÜSTERBEHN.

H. Steudel, *Zur Kenntnis der Spaltung von Eiweißkörpern.* 1. Mitteilung. Bei der Einw. von überhitztem Wasserdampf auf *Casein* konnte lediglich die B. von Asparaginsäure festgestellt werden, Hexonbasen waren in der Reaktionsfl. nicht nachzuweisen; ob sich dieselben dennoch bilden u. dann weiter zers. werden, oder ob die Rk. gar nicht zur B. der Basen führt, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Kochen von Casein mit Barytwasser lieferte einen, der Histidinfraktion bei der

Säurespaltung entsprechenden, aber anscheinend kein Histidin enthaltenden Anteil und inaktives Lysin; ein der Argininfraktion entsprechender Anteil trat nicht auf. Da auch bei der Selbstverdauung der Thymusdrüse (KUTSCHER, Ztschr. physiol. Ch. **34**. 114; C. **1902**. I 57) aus den Eiweifskörpern der Thymus im wesentlichen nur Lysin entsteht, so konnte man an eine Analogie zwischen Fermentwirkung und der Einw. sd. Barytwassers denken; indes ergab sich, dafs bei der Behandlung von Thymusdrüsen mit Baryt nur Lysin u. Tyrosin, aber kein Thymin resultiert, somit von Analogie zwischen Ferment- und Barytwirkung nicht gesprochen werden kann. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 540—44. 16/7. Heidelberg. Physiol. Inst.) HENLE.

C. Ulpiani und **G. Lelli**, *Über ein neues Proteïd aus dem Gehirn.* (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. II. 18—24. — C. **1902**. II. 292.) ROTH.

Katharina Kowalevsky und **S. Salaskin**, *Über den Ammoniak- und Milchsäuregehalt im Blute und über die Stickstoffverteilung im Harn von Gänsen unter verschiedenen Verhältnissen.* Schon bei einer früheren Unters. (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 210; C. **1901**. II. 730) haben Vff. die Frage aufgeworfen, ob nicht der hohe NH_3-Gehalt des Gänseblutes von der im Blut von Vögeln konstant auftretenden Milchsäure abhänge u. durch Sodadarreichung herabgesetzt werden könne; die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt, einmal, um die Richtigkeit dieser Vermutung zu prüfen, zweitens, um den Einflufs der Eingabe von Alkalien und SS. auf die NH_3-Verteilung im Harn von Gänsen festzustellen, u. drittens, um zu entscheiden, inwieweit der Vogelorganismus im stande ist, ihm von aufsen einverleibten Harnstoff in Harnsäure umzusetzen. Es wurde also untersucht Blut und Harn von normal ernährten Tieren einerseits, von Gänsen, denen bestimmte Mengen HCl, $NaHCO_3$, bezw. Harnstoff eingeflöfst waren, andererseits; HCl und $NaHCO_3$ wurden mit der Sonde per os, Harnstoff subkutan zugeführt. Die Verss. ergaben folgendes: 1. Der NH_3-Gehalt des Blutes von Gänsen ist höher als der des Blutes von Hunden und durch bedeutende Beständigkeit ausgezeichnet; durch Eingabe grofser Alkalimengen wird er nicht merklich geändert, unter dem Einflufs tödlicher Säuredosen wächst er. — 2. Die Blutalkalinität verändert sich nach Alkalieneingabe nicht, nach Säureeingabe vermindert sie sich bedeutend. — 3. Der Milchsäuregehalt des Blutes scheint sich nach Säure- bezw. Alkalieingabe nicht wesentlich zu ändern, doch ist die Frage nach der Einw. grofser Säuredosen noch nicht abgeschlossen. — 4. Auf die Verteilung des Stickstoffs im Harn wirken sowohl Alkalien wie SS. deutlich ein: nach Alkalieingabe wächst der Gehalt an Harnsäure, während der NH_3-Gehalt abnimmt, der Gehalt an Harnstoff scheint sich nicht zu ändern; nach Säureeingabe nimmt der Harnsäuregehalt ab, während die NH_3-Menge anwächst, und zugleich der Harnstoffgehalt eine unbedeutende Steigerung erfährt. — 5. Der Harnstoff wird vom Organismus der Gänse unter normalen Verhältnissen gröfstenteils in Harnsäure umgesetzt; die Intensität dieser Umwandlung wird durch Alkalieingabe nicht erhöht, während Säuredarreichung sie vermindert. — 6. Giebt man Gänsen SS. ein, so tritt in ihrem Harn Milchsäure auf, ein Vorgang, der am ehesten mit der Störung des Gasstoffwechsels in Zusammenhang zu setzen ist. — Zum Schlufs besprechen Vff. die einschlägigen Arbeiten anderer Autoren und die aus deren und ihren eigenen Verss. zu ziehenden Folgerungen. (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 552—67. 16/7. St. Petersburg. Physiol.-chem. Lab. des mediz. Fraueninst.) HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

S. Kostytschew, *Der Einflufs des Substrates auf die anaërobe Atmung der Schimmelpilze.* Die Verss. wurden mit Mucor stolonifer und Aspergillus niger aus-

geführt. Die intramolekulare Atmung kann auf Kosten verschiedenartiger, organ. Substanzen stattfinden; folglich ist sie nicht mit der gewöhnlichen alkoh. Gärung identisch. Selbst für die Zuckerernährung trifft dies zu, da in diesem Falle bei Aspergillus niger ein bedeutender Teil des ausgeschiedenen CO_2 durch Oxalsäure ersetzt werden kann. Die Ggw. von Zinksalzen scheint die B. von Oxalsäure auf Zuckerlsg. bei der intramolekularen Atmung des Aspergillus zu verstärken. Diese Atmung findet auch auf W. bei Abwesenheit eines Nährsubstrates statt. Sie verläuft bei Mucor auf Tartraten u. auf Zucker verschieden, wobei sich im ersten Falle Oxalsäure bildet. — Die Energie der intramolekularen Atmung der Schimmelpilze auf Kosten von Zucker, Pepton und Salzen der Weinsäure ist beträchtlich gröfser, als auf W. ohne Nährsubstanzen, dagegen nicht gröfser auf Lsgg. von Glycerin, freier Weinsäure u. Chinasäure, als auf W. bei Abwesenheit gelöster organ. Verbb. (Unter Energie der intramolekularen Atmung versteht Vf. die auf 1 g des Myceliumtrockengewichtes berechnete Menge von CO_2 bei 0° u. 760 mm Bar.) Sie ist bei niedrigeren Konzentrationen der Lsgg. organ. Verbb. gröfser als bei höheren; das Optimum der Konzentration liegt wahrscheinlich bei 2%. — Die Hypothese von PFEFFER über die nahe Verwandtschaft der intramolekularen und normalen Atmung gewinnt nach Vf. durch seine Verss. einen neuen Stützpunkt. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **20**. 327—34. St. Petersburg. Pflanzenphysiol. Lab. d. Univ.) PROSKAUER.

M. Delbrück, *Der Vergärungsgrad.* Bei der Frage des Vergärungsgrades ist zu unterscheiden: Vergärung bis zum Ausstofs und Vergärung im Bottich. Vf. behandelt in seinem Vortrage die letztere Art des Vergärungsgrades. Derselbe hängt ab von der Zus. der Würze, besonders von der Menge der darin vorhandenen Maltose, ferner von der Art und Menge der Eiweifsstoffe der Würze. Letztere bedingen die Gärkraft, die Beschaffenheit der Hefe, insbesondere der jungen Zellen, die sich in der Gärung bilden. Für die Ernährung der Hefe ist es wichtig, dafs peptonreiche Würzen Bruchhefe geben; amidreiche führen zu Staubhefe. Endlich ist der Gehalt an Salzen mit entscheidend. — Mit beteiligt am Vergärungsgrad sind gewisse Hopfenbestandteile, z. B. das das Wachstum der Hefe verzögernde Hopfenbitter und die Hopfenharzausscheidungen.

Vf. bespricht ferner den Einflufs der Heferasse auf den Vergärungsgrad, denjenigen des physiologischen Hefezustandes und der indifferenten Stoffe (Trubstoffe, Ausscheidungen, die sich während der Gärung in der Würze zeigen). Trubstoffe, die CO_2 entbindend wirken, können die Zirkulation der Hefe, im Gegensatz zu den fällend wirkenden, befördern. Schliefslich ist noch die Temperaturführung von Bedeutung.

Vf. behandelt dann die Fragen, welche Hefe die höchste Vergärung hervorbringen wird, welchen Einflufs die Gerste, die Tonnenbehandlung, das Darren, das Maischen, das Läutern, Kochen und Kühlen auf den Vergärungsgrad besitzt. Der Vortrag schliefst mit einer schematischen Aufzählung der Ergebnisse. (Wchschr. Brauerei **19**. 397—400. 18/7.) PROSKAUER.

Th. Bokorny, *Über die Abhängigkeit der Assimilationsthätigkeit der Hefe von verschiedenen äufseren Einflüssen.* (Fortsetzung u. Schlufs von S. 464.) Vf. hatte gezeigt, dafs die Konzentration der Nährlsg. nicht gleichgültig für die Assimilation ist, welche bei einer Konzentration von 20 oder 10% nicht so kräftig ist, wie bei 5%. Die bekannten Protoplasmagifte, wie Formaldehyd, Alkaloide, störten oder verhinderten den Assimilationsvorgang schon bei sehr grofser Verdünnung. SS., wie H_3PO_4, Milchsäure, Weinsäure, Salzsäure waren von einer gewissen geringen Konzentration an schon schädlich für das assimilierbare Protoplasma. Bei sehr grofser Verdünnung liefs sich bei ihnen ein Anreiz zu stärkerer Assimilation beobachten.

Alkohol, mit dem die Hefe während der Gärung immer in Berührung ist, hinderte schon in der Konzentration von 5% die Assimilation und Vermehrung. Eine postmortale Fortdauer des Assimilationsvorganges konnte bis jetzt nicht beobachtet werden. Die Temperatur spielt bei der Hefeassimilation in ähnlicher Weise mit, wie bei der Assimilation grüner Pflanzen. Bei 20—25° liegt das Optimum, bei niederer Temperatur hört sie ganz auf, bei 40° wird sie wesentlich schwächer als bei 20°. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **9**. 117—26. München.) Proskauer.

R. Albert, E. Buchner u. R. Rapp, *Herstellung von Dauerhefe mittels Aceton.* Für die Darst. von Dauerhefe ist es von gröfster Bedeutung, dafs bei dem dabei angewandten Prozefs die Zymase nicht vernichtet wird. Das von R. Albert veröffentlichte Verf. mittels A. und Ä. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **7**. 738; Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3775; C. **1901**. I. 469) liefert zwar gute Resultate, bietet aber noch kleine Schwierigkeiten, die sich durch Ersatz des A. durch Aceton umgehen lassen. Das Verf. zur Herst. von „*Acetondauerhefe*", das vermutlich auch zur Fixierung anderer einfacher Organismen dienen kann, beruht darauf, dafs frische, ausgewaschene Brauereiunterhefe bei einem Druck von 15—30 kg auf 1 qcm entwässert wird; das dabei erhaltene grobe Pulver wird zwischen den Händen zerrieben und auf einem Sieb (10 Maschen pro qcm) in einer flachen Schale in Aceton eingetaucht. Durch Heben u. Senken des Siebes in der Fl. unter Nachhilfe mit einem Bürstchen wird die Hefe durch die Maschen geschlämmt. Man läfst die Hefe noch 10 Min. unter Umrühren im Aceton liegen, giefst die Fl. ab und trennt die Hefe durch ein gehärtetes Filter von diesem durch Absaugen. Der Hefekuchen wird von neuem mit Aceton übergossen, 2 Min. damit in Berührung gelassen und wieder abgesaugt. Darauf wird die M. mit Ä. übergossen u. 3 Min. darin belassen. Der Ä. wird durch kräftiges Absaugen, einstündiges Lagern auf Filtrierpapier und 24-stünd. Verweilen bei 45° wieder entfernt. — Die Acetondauerhefe stellt ein fast weifses, staubtrockenes Pulver von intensiv an Hefe erinnerndem Geschmack vor; sie enthält noch 5,5—5,6% W. Die Ausbeute beträgt 30—32% vom Gewicht der nach obigem Verf. entwässerten Hefe. Ihre Gärkraft entsprach für 2 g Dauerhefe ca. 2 g zerlegtem Zucker (2 g Dauerhefe lieferten etwa 1 g CO_2). Nach $^1/_2$-jähr. Lagern bei gewöhnlicher Temperatur hatte sie in einem Falle 10, im anderen 19% ihrer Gärwirkung eingebüfst, u. noch mehr in der Wärme. Hoffentlich läfst sich ihre Haltbarkeit durch Verminderung des noch ziemlich beträchtlichen Wassergehaltes steigern.

Wie direkte Verss. erwiesen, war die Acetondauerhefe steril. Sie zeigte eine bedeutende Überlegenheit gegenüber der Alkoholätherdauerhefe hinsichtlich der Gärkraft; die Gärung setzte bei ersterer rascher ein, als bei letzterer. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2376—82. 12/7. [23/6.*] Chem. Lab. Landw. Hochsch. Berlin.) Prosk.

Th. Bokorny, *Noch Einiges über das Invertin der Hefe. Quantitative Versuche über die Wirkung von Alkohol und Säuren auf dieses Enzym.* (Vergl. Chem.-Ztg. **25**. 502; C. **1901**. II. 141.) Schon Berthelot hat 1860 nachgewiesen, dafs die Inversion auf ein l. Prinzip zurückzuführen ist, welches von der lebenden Hefezelle ausgeschieden wird. Auch Vf.'s Verss. zeigen, dafs die Inversion durch das ausgeschiedene oder noch in der Zelle befindliche Enzym, nicht durch lebendes Protoplasma bewirkt wird. Vf. liefs 4 g frische Prefshefe bei 45—50° 15 Minuten lang auf 25 ccm einer Rohrzuckerlsg. einwirken, mit oder ohne Toluolzusatz, und bestimmte sofort die Menge des gebildeten reduzierenden Zuckers. Es machte einen nur geringen Unterschied aus, ob eine 5-, 10- oder 20%ige Zuckerlsg. genommen wurde, die Inversion betrug 68—82%. Hefe, welche unter Vermeidung zu starken Erhitzens getrocknet worden ist, hat die gleiche Wirkung. Durch mehrtägiges Verweilen frischer Prefshefe in A., selbst in absolutem, wird bei gewöhnlicher Temperatur die

invertierende Wirkung der Hefe nur wenig verändert, bei 45° dagegen schon fast vernichtet. Ebenso wirkt das Verweilen in einer 5%igen Formaldehydlsg. bei gewöhnlicher Temperatur nicht sehr schädlich, bei 45° aber vernichtend. Trockne Prefshefe verändert ihr Inversionsvermögen durch Verweilen in 0,5%iger Oxylsäurelsg., 0,5%iger Flufssäure, 2%iger Essigsäure, 2%iger Milchsäure nur wenig. (Chem.-Ztg. **26**. 701—3. 30/7.) Woy.

E. Bodin und **F. Pailheret**, *Einwirkung der alkoholischen Gärung auf den Typhusbacillus und das Bacterium coli commune.* Vff. haben die Frage geprüft, ob der Eberth'sche Bacillus, der in einem Most vor der Gärung enthalten ist, noch nach abgelaufener Gärung in demselben existiert. Sie haben gefunden, dafs die alkoh. Gärung an und für sich dem Bacillus nicht schadet, sondern dafs der bereits früher beobachtete ungünstige Einflufs der vergorenen Moste auf den Typhusbacillus und das Bacterium coli commune auf die Gärungsprodd. zurückzuführen ist, welche durch die gemeinsame Wirkung der Hefe und der im Most kultivierten beiden Bakterien erzeugt werden. So ist der Typhusbacillus z. B. gegen einen gewissen Grad von Acidität empfindlich und wird in solchen Fällen rasch verändert, während in Ggw. von $CaCO_3$ seine Entwickelungsfähigkeit nicht beeinflufst wird. Die Kultur eines in saurer Fl. derart veränderten Typhusbacillus ist schwierig u. gelingt bei 40° bereits nicht mehr, während sie bei 36—37° erfolgreich ist. Diese Beobachtung ist für die Praxis sehr wichtig, da der Nachweis des Typhusbacillus in W. gewöhnlich durch eine bei 40° angestellte Kultur geführt wird, eine Temperatur, die, wie die erwähnte Beobachtung lehrt, für den durch ein ungünstiges Milieu bereits modifizierten Bacillus zu hoch ist.

Dafs die Gesamtacidität nicht immer der alleinige Faktor für die Entw. der Bakterien ist, beweist der Umstand, dafs der Typhusbacillus in einer gärenden, saccharosehaltigen Fl. nur in Ggw. von $CaCO_3$ lebensfähig blieb, obgleich die sehr geringe Acidität dort nicht höher stieg, wie in einer Glucoselsg., in der der Bacillus auch ohne Ggw. von $CaCO_3$ nach abgelaufener Gärung zu leben vermochte. Da das Bacterium coli commune gegen carbonatfreie saccharosehaltige Fll. nicht empfindlich ist, so wäre vielleicht dadurch eine Möglichkeit zur Unterscheidung der beiden Bakterien gegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 299—301. [4/8.*].) Düsterbehn.

S. Winogradski, *Clostridium Pastorianum, seine Morphologie und seine Eigenschaften als Buttersäureferment.* Verfasser schildert Morphologie und Kultur, sowie Verbreitung im Boden, Nachweis und Isolierung des Clostridium Past. und wendet sich dann zu dessen Physiologie. Es ist ein obligat anaërobes Buttersäureferment, das die Fähigkeit hat, ohne gebundenen N zu wachsen u. zu gären, indem es dabei freien N zu assimilieren im stande ist. Was seine Gärfunktion anlangt, so kann das Clostridium Past. nur Dextrose, Lävulose, Saccharose, Inulin, Galaktose und Dextrin vergären und läfst zahlreiche gärbare Zuckerarten u. höhere Alkohole unberührt; es gehört demnach zu den „am wenigsten polyphagen Buttersäurefermenten". Bei der von ihm hervorgerufenen Gärung wird Zucker fast ausschliefslich unter B. von Buttersäure, Essigsäure, CO_2 und H gespalten. Auf die Fettsäuren entfallen dabei 42—45% des Zuckers, der Rest wird vergast. Als unbeständige Nebenprodd. treten geringe Mengen von verschiedenen Alkoholen u. Spuren von Milchsäure auf.

Die Abhandlung schliefst mit einigen Bemerkungen zu der früher referierten Arbeit Beijerinck's (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **7**. 561; C. **1901**. II. 785). (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **9**. 43—54. 107—12. St. Petersburg.) Proskauer.

S. M. Babcock u. **H. L. Russell**, *Die bei der Herstellung von Gärfutter (Silage) wirkenden Ursachen.* Nach den angestellten Verss. waren die Gase von Korngär-

futter so beschaffen, daſs sie durch die Thätigkeit von fermentativen Organismen, wie Bakterien, nicht erzeugt werden können. Auſserdem enthält das Gärfutter im Vergleich zum grünen Korn unveränderlich eine vermehrte Menge organischer SS., eine verringerte Quantität Kohlenhydrate und in weniger ausgesprochenem Maſse Albuminoide; die bisher erbrachten Beweise, daſs diese Unterschiede die Folge der direkten fermentativen Thätigkeit von Essig-, Milch- und Buttersäurebakterien sind, haben diese Frage aber noch nicht endgültig entschieden. Werden Kornteile in feste Behälter unter dem Einflusse von Ä., Chlf. oder Bzl. gesetzt, so wird auch Gärfutter erzeugt, mit dem Unterschiede jedoch, daſs in solchen Fällen die Säurebildung eine viel geringere ist. Schon daraus ergiebt sich, daſs lebende Organismen nicht erforderlich sind, um gutes Gärfutter herzustellen. Die Kräfte, welche den Tod der Pflanzengewebe beschleunigen (CO_2, Ä. etc.), ergaben die Präservierung des Futters mit einer minimalen Säureproduktion. Wurde jedoch die Protoplasmafunktion verlängert, wie bei den Verss. mit N und H, so war die Produktion von S. vermehrt. Daraus ergiebt sich der günstige Einfluſs des CO_2 auf ein Silo, da dieses Gas einen rascheren Tod der Zellen bewirkt u. dadurch die unvermeidlichen Verluste verringert.

Die Versuche erstreckten sich noch auf den Einfluſs der Reife des Kornes auf Qualität des Gärfutters und auf gefrorenes Korn. Nach allem muſs man annehmen, daſs die sofortige Zerstörung des Lebens der Pflanzenzellen die Veränderungen verhindert, welche die Silagebildung charakterisieren. Unter diesen Bedingungen würden alle Respirationsprozesse (intramolekulare sowohl als direkte) sofort unterbrochen werden, wenn diese die ursächlichen Faktoren bei der Herst. von Silage wären; es würden dann mit den Geweben nicht die gewöhnlichen Veränderungen vor sich gehen, welche für n. Gärfutter charakteristisch sind. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 9. 81—88. 28/7. Chem. u. bakt. Lab. landw. Vers.-Stat. Wisconsin.) PROSKAUER.

W. Omelianski, *Kleinere Mitteilungen über Nitrifikationsmikroben.* III. *Scheiden die Nitritmikroben eine Oxydase aus?* Die Unterss. wurden im Hinblick auf die Frage angestellt, ob die Nitrifikationsmikroorganismen, welche stark ausgeprägte oxydierende Fähigkeiten besitzen, durch unmittelbare Einw. der lebenden Mikroben auf die oxydierbare Substanz oxydierend wirken, oder ob dieser Prozeſs auch auſserhalb der lebenden Zelle durch Beteiligung eines von der letzteren ausgeschiedenen oxydierenden Enzyms (Oxydase) zustandekommen könne. Die mitgeteilten zahlreichen Verss. nach dieser Richtung hin ergaben in keinem Falle den Nachweis auch nur einer Spur einer aus den Zellen ausgeschiedenen Oxydase beim Nitritbildner; die chemische Arbeit desselben scheint mit dem Leben der Zelle gleichsam unzertrennlich verbunden.

Die Unterss. von G. BERTRAND lieſsen einen engen Zusammenhang zwischen dem Grade der oxydierenden Wirkung der Lakkase und ihrem Gehalte an Aschenbestandteilen, hauptsächlich an Mn, erkennen. Ein Ersatz des Eisens in den üblichen Nährböden für den Nitritbildner durch Mangansulfat oder -laktat übte aber keine beschleunigende Wirkung auf die Nitrifikation aus. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 9. 113—17. K. Inst. f. exper. Med. [WINOGRADSKI's Lab.] Petersburg.) PROSKAUER.

C. v. Tubeuf, *Beitrag zur Kenntnis des Hausschwammes, Merulius lacrymans.* Vf. teilt Verss. mit, den Hausschwamm auf künstlichen Nährmedien zu züchten. Das beste Gedeihen zeigte der Pilz in einer mit schwedischem Filtrierpapier versetzten Lsg. von 10 g NH_4NO_3, 5 g KH_2PO_4, 1 g $MgSO_4$ und 2 g Milchsäure pro Liter. Auſser Milchsäure benutzt er wohl auch Cellulose als C-Quelle. Auf Gelatine mit Rohrzucker wächst der Pilz in sehr flacher Schicht nur sehr langsam. — Das Auftreten gelber Hyphen im Hausschwammmycel ist auf die Ggw. von Fett zurückzuführen.

Aufser Nadelhölzern vermag der Hausschwamm noch Birkenholz, Holz vom Faulbaum, der Erle etc. zu zerstören. Lebende Kartoffelknollen geht er nicht an. Er vermag wahrscheinlich nur dann im lebenden Stamme zu wachsen, wenn er als Parasit die Parenchymzellen des Splintes töten und ihres N-Inhaltes berauben kann. Kupfervitriol schädigt ihn nicht, wogegen Kalküberschufs (und daher Bordelaiserbrühe) auf ihn schädlich einwirkt. Die Bekämpfung des Hausschwammes mit Formaldehydgas ist nicht zu empfehlen, da dasselbe nicht tief genug einzudringen vermag. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **9.** 127—35. München.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Möllmann, *Der Asbest mit besonderer Berücksichtigung der kanadischen Asbestindustrie.* Mit dem rasch wachsenden Konsum konnte der Bergbau auf Asbest innerhalb der letzten Jahre kaum Schritt halten. Mineralogisch sind Hornblende- und Serpentinasbeste zu unterscheiden, erstere sind wegen geringerer Feinheit und Biegsamkeit technisch minderwertig, letztere sind aus Serpentin hervorgegangen und sind als Chrysotil von höchstem technischen Werte. Der beste Chrysotil wird noch immer in Canada gefunden, mit ihm kann der sonstige amerikanische, russische und trotz gröfserer Faserlänge selbst der italienische nicht konkurrieren. Der canadische Chrysotil kann bereits bei einer Faserlänge von $^1/_2$ Zoll gesponnen werden. Neuere Funde in den Green mountains von Vermont scheinen zu grofsen Hoffnungen zu berechtigen. Die Weltproduktion stellte sich 1900 auf 33 195 Tonnen, wovon 30 641 auf Canada, 1054 auf Amerika, 1500 auf Italien und Rufsland kamen, u. der canadische Anteil einen Wert von 962 500 Dollars repräsentierte. Hauptfundort in Canada ist die Gegend zwischen Quebec und Sherbrooke. Daselbst bildet der Asbest $1^1/_2$—5 Zoll mächtige Trümer im Serpentin, innerhalb deren die Fasern senkrecht auf den Kluftflächen stehen. Beim steinbruchartigen Abbau kommen nur etwa 3 bis 4% der bewegten M. auf den Asbest. Der durch Hämmern thunlichst vom anhaftenden Gestein befreite Asbest wird als Crude bezeichnet und besitzt pro Tonne einen Wert von 80—250 Dollars, der kurzfaserige Rest wird an Ort und Stelle zermahlen und gereinigt und kommt als Papierstoff (Paperstock) für 20—40 Dollars pro Tonne in den Handel. Chemische Zus.: 1. Italienische Faser, 2. canadische Faser, und zwar 2a. von Thetford, 2b. von BROUGHTON.

	SiO_2	MgO	Fe_2O_3 + FeO	Al_2O_3	H_2O	Summe
1.	40,30	43,37	0,87	2,27	13,72	100,53
2a.	39,05	40,07	2,41	3,67	14,48	99,68
2b.	40,87	41,50	2,81	0,90	13,55	99,63.

(Berg.-Hüttenm.-Ztg. **61.** 345—48.) ETZOLD.

C. Trenzen, *Beiträge zur Kenntnis einiger niederhessischer Basalte.* Nach ausführlicher Schilderung seines Analysenganges beschreibt Vf. folgende Vorkommnisse: *Basalte* des Buschhorns bei Neuenhain (1a. Basaltglas, 1b. krystallinischer Basalt) und im Felde unterhalb des Sandberges vor Frielendorf (2a. Basaltglas, 2b. krystallinischer Basalt). Die chemischen Differenzen zwischen Glas und Basalt (in ersterem mehr SiO_2, FeO, Na_2O, dagegen weniger CaO, MgO, K_2O) werden erklärt, indem aus ersterem als fester Lsg. die leichter flüchtigen Bestandteile gasförmig entwichen sind. Fe scheint gediegen zugegen zu sein, und unter den gasförmigen Einschlüssen namentlich HCl eine Rolle zu spielen. Bei dem Vers., die Mineralkomponenten zu ermitteln, zeigt sich, dafs der Feldspat des Glases saurer ist, als der des normalen Basalts. — *Enstatitdolerit* vom Kottenberg bei Ziegenhain. Der

Strom ist oben glasig, darunter blasig, in der Tiefe krystallinisch entwickelt. Erhebliche chemische Differenzen des einheitlichen Gesteinskörpers ergeben sich aus den Analysen 3a. und 3b. — *Dolerit* zwischen Ober- und Niedergrenzebach. Reichlicher Plagioklas, monokliner Augit, Olivin, accessorischer Apatit, Ilmenittafeln in streckenweise paralleler Lagerung. Zus. 4. — *Limburgit* vom Fuſse des Stellberges bei Homberg a. Efze. Olivin, Augit u. Glas mit Magnetit u. lokal Apatit. Zus. 5. — *Nephelinbasalt* vom Werrberg bei Homberg a. Efze. Olivin, monokliner Augit, Nephelin, Magnetit, Apatit. Zus. 6. — Von folgenden durch Bauer (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **46**. 1023) beschriebenen Gesteinen wurden Analysen angefertigt: *Limburgit* vom Heiligenberg (7.), *Feldspatbasalt* vom Langenberg (8.), *Nephelinbasalt* von einem der vorgelagerten Küppchen (9.). — Der *Basalt* von Seigertshausen im Knüllgebiet führt faustgroſse Augite und Hornblenden, seine Zus. ist unter 10., die der ungewöhnlich thonerdereichen Hornblende unter 11. angegeben. — Als erstes Ausscheidungsprod. zeigte sich stets der Olivin, ihm folgte erst viel später der rhombische Augit, und zwar namentlich dort, wo der Olivin stark korrodiert ist. Ersterer als orthokieselsaures Salz scheint demnach in einem Magma von der Acidität der Basaltgläser nicht mehr existenzfähig zu sein und dem metakieselsauren Augit Platz machen zu müssen. Die B. des Olivins war also nur in der Tiefe, wo das Magma mit Wasserdampf imprägniert ist u. unter Druck steht, möglich. Die analysierte Hornblende lieſs sich auch nur als Orthosilikat auffassen. Daſs sich Hornblende nie im gewöhnlichen Schmelzfluſs bildet, ist vielleicht damit zu erklären, daſs dieselbe nur unter Druck bei Ggw. von überhitztem Wasserdampf entsteht.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O	Summe
1a.	54,73	1,43	18,64	5,47	8,24	6,22	2,01	2,17	0,74	0,36	0,21	100,22
1b.	47,77	1,24	19,49	8,60	2,87	9,63	6,11	1,87	1,01	0,74	1,86	101,19
2a.	52,97	1,19	16,22	6,72	7,31	8,67	4,23	2,80	0,63	0,43	0,19	101,36
2b.	46,50	1,01	18,60	9,50	4,31	9,61	5,55	1,76	1,01	0,87	2,11	100,83
3a.	44,64	2,31	20,63	11,60	2,98	9,47	0,47	3,20	1,75	0,81	2,90	100,76
3b.	51,68	1,56	20,12	5,17	1,08	6,49	4,10	3,36	1,56	1,11	4,30	100,53
4.	49,53	1,86	14,10	6,12	6,21	9,39	6,61	2,28	2,12	0,98	0,86	100,06
5.	42,21	1,90	17,45	5,90	6,60	12,60	11,00	1,12	0,87	0,93	0,98	101,56
6.	36,38	2,08	16,08	12,86	6,93	15,53	5,01	2,44	1,15	1,12	0,82	100,40
7.	43,47	1,79	22,00	3,47	7,79	14,08	3,40	2,98	0,91	0,91	0,94	101,74
8.	47,12	0,56	15,96	4,03	9,90	13,33	4,90	1,15	2,01	0,57	0,92	100,45
9.	37,96	2,01	14,36	7,87	6,95	10,56	10,21	5,21	1,89	1,61	1,56	100,19
10.	43,10	1,70	15,70	12,90	2,91	10,90	7,15	1,05	0,36	—	4,50	100,27
11.	40,09	1,17	22,62	2,44	9,05	10,49	12,40	1,17	0,65	0,21	0,24	100,53.

(N. Jahrb. f. Mineral. **1902**. II. 1—42.) Hazard.

Analytische Chemie.

Kurt Arndt, *Über Titration von freiem Alkali bei Gegenwart von Nitriten.* Methylorange läſst sich als Indikator hierbei nicht verwenden. Lackmus giebt gute Resultate, solange Kohlensäure abwesend ist. Anderenfalls muſs man vor der Titration die Kohlensäure durch Zusatz von $BaCl_2$ ausfällen und filtrieren, muſs dann aber mit Salzsäure titrieren und nicht mit Schwefelsäure, da sonst das ausfallende Bariumsulfat den Lackmusfarbstoff mit niederreiſst. Noch besser eignet sich Aurin (Rosolsäure, Corallin), welche man jedoch in wss. Lsg. verwenden muſs, da salpetrige S. auf A. einwirkt. Auch hier muſs das CO_2 vorher entfernt werden. In einer von Kahlbaum bezogenen Lsg. von Ammonnitrit waren im Liter 1,445 g freies NH_3

vorhanden. (Z. anal. Ch. **41.** 359—62. Juli. [Februar.] Elektrochem. Lab. der kgl. techn. Hochschule Charlottenburg.) Woy.

Martha Austin, *Die Ammoniumdoppelphosphate in der Analyse.* Der Einfluſs der Ammonsalze bei der B. von Ammondoppelphosphaten ist schon vielfach studiert worden; vgl. Gooch und Austin (Am. J. Science, Silliman [4] **7.** 187; C. **99.** I. 902). Dakin hat (Z. anal. Ch. **39.** 784; C. **1901.** I. 276) bei der Zinkfällung statt des Phosphorsalzes das Ammonphosphat als Fällungsmittel empfohlen, als Waschfl. eine 1%ige Lsg. dieses Salzes und nachheriges Waschen mit A. Nach den Beleganalysen zu urteilen, bildet sich hierbei glatt das Diphosphat und beim Glühen Pyrophosphat.

Vom theoretischen Standpunkte aus ist es schwer verständlich, welchen Unterschied die Verwendung des Ammonphosphats statt des Phosphorsalzes ausmachen soll. Bei ihren Verss. zur Zinkfällung hat Verfasserin (Am. J. Science, Silliman [4] **8.** 210; C. **99.** II. 791) in der Wirkung beider Salze einen Unterschied nicht finden können, aber beobachtet, daſs bei Ggw. von nur 0,5 g NH_4Cl schon erheblich zu wenig Zink gefunden wurde, bei Ggw. von 10—30 g NH_4Cl die Resultate aber befriedigten. Damit stehen die Dakin'schen Angaben in Widerspruch.

Verfasserin sieht in der Dakin'schen Arbeitsweise 2 Fehlerquellen. Einmal verwendet Dakin Serpentinasbest. Dieser ist in SS. schon merklich löslich, giebt auſserdem beim Glühen W. ab. Beides läſst bei Dakin den gefundenen Zinkgehalt höher erscheinen, als er thatsächlich gefunden worden wäre. Für analytische Zwecke ist einzig Amphibolasbest brauchbar. Eine zweite Fehlerquelle liegt in dem Nachwaschen mit A. Wäscht man den nur mit Asbest beschickten Goochtiegel mit 1%iger Ammonphosphatlsg. und schlieſslich mit W., so bleibt das Tiegelgewicht unverändert. Wäscht man zum Schluſs jedoch mit A., so nimmt der Tiegel durch abgeschiedenes Phosphat mit zunehmender Alkoholstärke an Gewicht zu. Auch dieser Umstand dürfte dazu beigetragen haben, den Fehlbetrag der Dakin'schen Zinkfällung zu verdecken.

Die Kritik von Miller und Page (Z. anorg. Ch. **28.** 233; C. **1901.** II. 1181) an der Kadmiumbestimmung der Verfasserin ist schon deshalb wertlos, weil die Genannten offenbar ebenfalls mit unbrauchbarem Serpentinasbest gearbeitet haben. (Am. J. Science, Silliman [4] **14.** 156—60. August. Kent. Chem. Lab. of Yale University.) Woy.

A. J. Murphy, *Zwei Fehlerquellen bei der Arsenbestimmung.* Bei denjenigen Methoden der Arsenbestimmung, bei denen aus der Gröſse des Arsenspiegels im Marsh'schen App. ein Rückschluſs auf die Menge des vorhandenen Arsens gemacht wird durch Vergleich mit Standardspiegeln, spielt die Konzentration der verwendeten Schwefelsäure u. die Korngröſse des Zinks eine wesentliche Rolle. Wird die Schwefelsäure durch Wasseranziehung beim Stehen dünner, so ist auch der in der vereinbarten Zeit erhaltene Spiegel geringer. Ferner ist es möglich, daſs die Chemikalien nur so geringe Mengen Arsen enthalten, daſs diese während der Dauer des blinden Vers. sich noch nicht bemerkbar machen, wohl aber bei noch längerer Einw., so daſs diese Arsenmenge dann der auf Arsen zu prüfenden Substanz zur Last gelegt wird. Um derartige Irrtümer auszuschlieſsen, setzt Vf. gleichzeitig drei Marsh'sche App. in Gang. Durch einen Vorvers. ermittelt er annäherungsweise den Arsengehalt der Probe. Ein App. wird nur mit den Reagenzien so lange in Gang gehalten, als der gesamte Hauptversuch dauert. In dem zweiten App. wird so viel As_2O_3 hineingethan, als durch den Vorvers. ermittelt wurde. In dem dritten App. wird das Untersuchungsobjekt geprüft.

Bei der Unters. von Koks u. Kohle kann beim Glühen mit Kalk oder Magnesia bei Ggw. von viel Schwefel ein Arsensulfosalz entstehen, welches dann bei Zusatz

von S. durch Abscheidung von As_2S_3 zu wenig Arsen finden läfst. Gleiche Folgen kann die B. von H_2S aus Schwefeleisen im App. selbst haben. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 957—58. 31/7. [26/5.*] Yorkshire.) Woy.

J. Mai, *Versuche zur kolorimetrischen Bestimmung der arsenigen Säure.* Vf. hat versucht, geringe Mengen Arsen, bis 1 mg, kolorimetrisch zu bestimmen. Er leitet das durch Kochen mit konz. HCl entwickelte Arsenchlorür auf ein Tuch, welches über einen Glasaufsatz gespannt ist, wie solcher für Goochtiegel verwendet wird, und verkehrt in eine Schale mit H_2S-Wasser so eingesenkt ist, dafs das Tuch durch Adhäsion mit seiner ganzen Oberfläche unten vom W. benetzt wird. Gleichzeitig wird durch das zum Vers. dienende Reagensrohr ein CO_2-Strom geleitet. Von 0,1—0,6 mg As sind die Unterschiede für je 0,1 mg in den erhaltenen Spiegeln auf dem Tuche auch für das ungeübte Auge leicht erkenntlich, über 0,6 mg wird eine Zunahme der Intensität erst durch eine Differenz von 0,2 mg wahrnehmbar. Durch geeignete Behandlung der Spiegel mit einer schwach ammoniakalischen Silberlsg. wird an Stelle von Schwefelarsen Schwefelsilber substituiert, die Rk. zwar hierdurch bedeutend verschärft, doch die Unterschiede verwischt, da die obere Grenze der Unterschiede schon bei 0,5 mg erreicht zu sein scheint. Vf. will seine Methode noch weiter ausbilden. (Z. anal. Ch. **41**. 362—65. Juli. [Februar.] Bern.) Woy.

Edgar Odernheimer, *Über die Probeentnahme von Calciumcarbid.* Vf. bespricht die Schwierigkeiten einer richtigen Probenahme bei Calciumcarbid. Die Vorschrift für die Probenahme nach den Normen des Deutschen Acetylenvereins berücksichtigt den staubförmigen Teil des Carbids zu wenig. Zur Prüfung auf den Staubgehalt, worunter die ein Sieb von 1 qmm passierenden Teile verstanden werden, sollte die Trommel vollständig entleert werden. Das Carbid ist auf einem geräumigen Blech mit einer Schaufel schnell durchzumischen, so dafs sich das feine Carbid, welches sich sonst auf dem Trommelboden anzusammeln pflegt, gleichmäfsig über die M. verteilt, und dann von zwei Stellen je $^1/_2$ kg zu entnehmen. Bei grofsen Quantitäten Carbid wäre vorzuziehen, die Teilproben insgesamt sofort in ein gröfseres Gefäfs mit Patentverschlufs zu schütten und erst diesem die kleineren Durchschnittsproben zu entnehmen. Da beim Öffnen der Carbidbehälter durch Ablöten manchmal Explosionserscheinungen beobachtet worden sind, sollten die Trommeln nur durch Aufschlagen oder Aufschneiden geöffnet werden. (Chem.-Ztg. **26**. 703—4. 30/7.) Woy.

A. Kleine, *Kolben zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl.* Um eine noch wirksamere Kühlung in dem bekannten Corleis'schen App. zu erzielen, führt Vf. die Gase unterhalb des Schliffes, mit dem der Kühler in dem Kolbenhalse sitzt, bei *a* (Fig. 27) in ein Schlangenrohr, das im Inneren des Kühlers abwärts führt und unten in eine Erweiterung *b* endet, von wo aus die Gase geradlinig nach *c* herausgeführt werden. Ferner ist die Kühlerspitze zu einem massiven Fortsatze verlängert, der sich an das Lufteinführungsrohr des Kolbens anlehnt, so dafs verdichtetes W. an dem Rohr herabfliefst. Der App. ist durch Ströhlein & Co., Düsseldorf, zu beziehen. (Chem.-Ztg. **26**. 704. 30/7.) Woy.

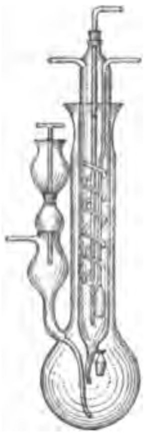


Fig. 27.

Otto Mühlhaeuser, *Untersuchung amerikanischer Weichbleibleche.* Vf. hat drei Sorten amerikanischer Weichbleie vollständig analysiert und folgende Zus. derselben gefunden:

	E. W. Blatschford & Co. Chicago	Raymond Lead Co. Chicago	Bleiblech einer Firma von St. Louis
Antimon	0,002 90 %	0,003 35 %	0,001 45 %
Wismut	0,002 79 „	0,002 79 „	0,001 59 „
Kupfer	0,047 37 „	0,118 66 „	0,084 55 „
Arsen	0,003 39 „	0,008 67 „	0,011 17 „
Silber	0,000 00 „	0,000 00 „	0,001 04 „
Kadmium	0,002 34 „	0,001 17 „	0,001 25 „
Nickel	0,006 81 „	0,012 20 „	0,006 03 „
Eisen	0,002 50 „	0,003 06 „	0,001 72 „
Sa.	0,068 10 %	0,149 90 %	0,108 80 %

(Z. f. angew. Ch. 15. 758—59. 29/7.) Woy.

Guerreau, *Mikrometrische Untersuchung der Goldmineralien.* Bei der Bestimmung des Goldgehaltes goldarmer Mineralien (Slimes, Tailings etc.) erhält man häufig ein solch kleines Goldkorn, daſs die genaue Ermittelung seines Gewichts durch die Wage unmöglich wird. Vf. erhielt nach dem 1886 von Goerzdorf vorgeschlagenen Verf., wonach das Goldkorn durch die Boraxperle in eine vollkommene Kugelform gebracht u. dann mit Hilfe des Mikrometers gemessen wird, ganz zufriedenstellende Resultate. Das auf übliche Weise gewonnene Gold-Silberkorn wird, um eine allzu feine Verteilung des Au zu vermeiden, zur Scheidung vom Ag in einem Porzellantiegel 5 Minuten lang in der Kälte, sodann 10 Minuten lang bei sehr mäſsiger Wärme mit HNO_3 (D. 1,18) und darauf 10 Minuten lang bei etwas höherer Temperatur mit HNO_3 (D. 1,29) behandelt, mit W. gewaschen, bei mäſsiger Temperatur getrocknet und einer möglichst groſsen Boraxperle einverleibt. Durch nochmaliges Schmelzen der Perle wird das Au in Kugelform gebracht, worauf die Borsäure durch Auflösen entfernt und das Goldkorn gemessen wird. Das Gewicht ergiebt sich aus $P = 10,123 \times d^3$, worin d den Durchmesser des Korns bedeutet. — Im allgemeinen sind die Resultate um so besser, je kleiner das Korn ist. Als obere Grenze für die Brauchbarkeit der Methode gelten 6—7 mg Gold. Das kleinste vom Vf. bestimmte Goldkorn wog 0,04 mg. Eine Bestimmung der ganz kleinen Goldkörner in der Boraxperle selbst, wie es Goerzdorf vorschlägt, ist nicht zu empfehlen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 790—92. 5/8.) Düsterbehn.

von Raumer, *Über den Einfluſs der Fütterung von Rohrzucker und Stärkesirup auf die Beschaffenheit des Honigs.* Vf. hat eine Mischung von 2530 g Stärkesirup und 1000 g Rohrzucker zu ca. 4½ l gelöst an ein Bienenvolk verfüttert. Der gesamte Honig wurde geschleudert und analysiert. Aus den analytischen Daten schlieſst Vf., daſs durch den Bienenmagen Rohrzucker in groſser Menge in Invertzucker umgewandelt wird, so daſs im Honig nur geringe Mengen Rohrzucker nachweisbar sind. Ein vergärbares, Fehling'sche Lsg. nicht reduzierendes Dextrin des Stärkesirups wird in einen Fehling'sche Lsg. reduzierenden Zucker umgewandelt. Die Bienen vertrugen für die Dauer dextrinhaltige Nahrung nicht, sie erkrankten und lieſsen nach einiger Zeit die Lsg. unberührt stehen.

An die mitgeteilten Analysen des verwendeten Kapillärsirups anknüpfend, giebt Vf. eine Zusammenstellung der die Vergärbarkeit der Dextrine betreffenden Litteratur und schlieſst sich der Annahme an, daſs die in den Hefen vorhandenen, mehr oder minder stark wirkenden Enzyme zuerst die Dextrine verzuckern und hierdurch

fortschreitend eine weitere Vergärung ermöglichen. Die im Honig gefundenen nicht vergärbaren Dextrine, ebenso die vergärbaren sind jedoch von den im Stärkesirup vorhandenen wesentlich verschieden. Sobald genügendes Beobachtungsmaterial vorliegt, dürfte sich entscheiden lassen, ob das Dextrin eines Honigs von eingesammeltem Honigtau, von verfüttertem Stärkesirup oder von direkt zugesetztem Stärkesirup herrührt. (Z. anal. Ch. **41**. 333—50. Juli.) Woy.

E. Richter, *Über die A. Jolles'sche Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn.* (Vergl. C. **1900**. I. 1105; **1901**. II. 1324; **1902**. II. 666.) Der Verfasser spricht sich sehr günstig über die Brauchbarkeit der Jolles'schen Methode aus. Sie liefert bei Innehaltung der vom Verfasser mitgeteilten Bedingungen absolut exakte und zuverlässige Werte. Der Verfasser verwendet bei gewöhnlichen Harnen 100 ccm, bei stark konz. 50 ccm. Durch Urate getrübte Harne werden zuvor erwärmt, sonst die klar filtrierten Harne verwendet. In einem 600—800 ccm fassenden Becherglase giebt man zu obiger Harnmenge 10—15 g Ammoniumacetat, macht die Fl. durch tropfenweisen Zusatz schwach ammoniakalisch, filtriert nach 5—6stündigem, ruhigem Stehen, wäscht den Nd. durch eine 10%ig. Ammoniumcarbonatlsg. bis zur Chlorfreiheit aus, spritzt ihn in das Becherglas zurück, kocht zur Vertreibung des Ammoniaks mit 0,1 g reiner Magnesia etwa 1 Stunde lang, säuert dann mit 10 ccm reiner Schwefelsäure D. 1,4 an und oxydiert nun mit einer 0,8%ig. $KMnO_4$-Lsg. Solange noch schnelle Entfärbung eintritt, giebt man stets je 1 ccm zu, dann nur 6—8 Tropfen u. kocht. Ausgeschiedenes Mangansuperoxyd löst sich beim Kochen, wobei das Volum der Fl. nicht unter 100 ccm sinken soll. Tritt der Moment ein, dafs das ausgeschiedene Mangansuperoxyd beim Eindampfen der vorher auf 4—500 ccm verd. Fl. bis auf etwa 100 ccm sich nicht wieder löst, so ist sicher sämtliche Harnsäure oxydiert. Man dampft die Fl. auf ca. 30 ccm ein, beseitigt Spuren von Mangansuperoxyd durch tropfenweisen Zusatz von $^1/_{10}$-n. Oxalsäure, läfst erkalten und macht durch Zusatz von NaOH, 32° Bé., unter fortwährendem Kühlen und Umrühren eben alkal., spült die Fl. in das Schüttelgefäfs des Azotometers über und füllt das kleinere Gefäfs des letzteren mit 25 ccm Bromlauge (80 g NaOH + 25 g Brom zu 1 l). Man vermischt vorsichtig u. allmählich beide Fll. und entnimmt schliefslich der Jolles'schen Tabelle den Harnsäuregehalt pro Liter Harn. (Z. anal. Ch. **41**. 350—59. Juli.) Woy.

A. Pfaff, *Über eine neue Formaldehydbestimmung.* Nach Curtius u. Pulvermacher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2360; C. **93**. II. 1002) bildet Formaldehyd mit Hydrazinhydrat ein Kondensationsprod., das Formalazin:

$$2CH_2O + N_2H_4H_2O = C_2H_4N_2 + 3H_2O.$$

Auf diese Rk. gründet Vf. eine neue Bestimmungsmethode des Formaldehyds. Man versetzt 10 ccm einer ca. 0,4%igen Formaldehydlsg., welche durch Verdünnen von 10 ccm des käuflichen Formaldehyds auf 1 l erhalten wird, mit einer Lsg. von Hydrazinsulfat im Überschufs, läfst eine Stunde in verschlossenem Glase stehen und titriert zurück. Die Hydrazinlsg. wird, Methylorange als Indikator, mit $^1/_{10}$ n. Schwefelsäure titriert, wobei ein Mol. Schwefelsäure 2 Mol. Hydrazin zu Diammoniumsemisulfat, $(N_2H_4)_2H_2SO_4$, bindet. Diese Methode giebt mit der Romijn'schen Jodmethode gut übereinstimmende Resultate. (Chem.-Ztg. **26**. 701. 30/7. Vorläufige Mitteil. aus dem technol. Institut der Univ. Würzburg.) Woy.

Technische Chemie.

B. Neumann, *Metallgewinnung mittels Calciumcarbids.* Vf.'s Mitteilung (Chem.-Ztg. **24**. 1013; C. **1901**. I. 140) ist von FRÖLICH (Chem.-Ztg. **25**. 418; C. **1901**. I. 1392) und von v. KÜGELGEN (Chem.-Ztg. **24**. 1060; C. **1901**. I. 141) kritisch besprochen worden. Letzterer behauptete, die Umsetzung erfolge unter B. von CO_2, nicht von CO, wie Vf. angegeben hatte. Vf. zeigt durch Analyse der bei der Rk. entstehenden Gase, welche z. B. bei einer Bleioxydreduktion aus 55,5 % CO_2 und 45,48 % CO bestanden hatten, dafs nur die auf B. von CO gegründete Formel richtig sein könne. Gegenüber FRÖLICH sucht er durch Unkostenberechnungen zu beweisen, dafs sein ungünstiges Urteil über die Carbidreduktionen zur Darst. von Legierungen und für hüttenmännische Zwecke begründet gewesen ist. (Chem.-Ztg. **26**. 716 bis 719. 2/8.) WOY.

d'Arsonval, *Die flüssige Luft.* Vf. bespricht die älteren und neueren Verff. zur Gewinnung fl. Luft (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1683; **134**. 1570; C. **98**. II. 254; **1902**. II. 488) und die Eigenschaften der letzteren, sowie den Einflufs, den die fl. Luft auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper ausübt. Als Beispiele werden aufgeführt das Sprödewerden von Kautschuk, die Erhöhung der Zugfestigkeit eines Eisendrahtes, das Gelbwerden des roten HgJ_2-Papiers, das Aufhören der chemischen Affinität (des K und P zum O) und der photographischen Erscheinungen. Weiter hebt Vf. die Verwendung von fl. Luft als Hilfsmittel zur Trennung von Gas- und Flüssigkeitsgemischen (Abscheidung von H aus Leuchtgas, Gewinnung eines bei der Temperatur der fl. Luft nicht mehr fest werdenden PAe. als Thermometerfl.) hervor. Die Verdampfungswärme der fl. Luft ist vom Vf. oberflächlich zu 65 Cal. bestimmt worden. Die spezifische Wärme schwankt mit dem Druck und der Temperatur. Hinsichtlich der Wirkung der fl. Luft auf den Lebensprozefs erwähnt Vf., dafs die l. Fermente und die lebenden Zellen, solange letztere ihren osmotischen Druck bewahren, durch fl. Luft nicht vernichtet werden. Zum Schlufs berichtet Vf. über eine Reihe von magnetischen und elektrischen Messungen, über den Magnetismus des fl. O, über die Darst. von fl. blauem Ozon und über das Absorptionsspektrum der fl. Luft. (Ann. Chim. Phys. [7] **26**. 433—60. August.) DÜSTERBEHN.

Giulio Paris, *Der Bergbau in der Provinz Avellino.* Diese sehr wenig bekannte Provinz Italiens ist reich an Mofetten, h. Wasser- und mineralischen Quellen. Der dicht bei Avellino befindliche Salzbrunnen hat im Liter 141,7 g NaCl, 70 ccm H_2S und 54 ccm CO_2. Schwefelhaltige, selenitische, salzige und bituminöse WW. finden sich in grofser Menge. Im Thale von Ansanto ist in 23 m Tiefe Petroleum erbohrt worden. Schwefel wird in grofser Menge gefunden, teils ganz rein, teils in Form stark schwefelhaltiger Bodenschichten. In manchen Schwefelgruben sind Wände und Decken mit schön krystallisiertem Epsomit, $MgSO_4 + 7H_2O$, bekleidet, stellenweise in Form von Stalaktiten. Die Ausbeutung der Schwefelgruben ist meist noch sehr primitiv. (Chem.-Ztg. **26**. 727—29. 6/8. Chem. Lab. der R. Scuola di viticoltura ed enologia in Avellino.) WOY.

Eduard Jalowetz, *Die schweflige Säure des Bieres.* Bekanntlich ist SO_2 in den meisten Bieren vorhanden. PFEIFER nahm an, dafs sie bei der Gärung selbst entsteht. Vf. hat über die Quellen und Verbindungsformen der SO_2 im Bier Verss. angestellt, deren Ergebnis er dahin zusammenfafst: Bei einstündigem Kochen ge-

schwefelten und abgelagerten Hopfens mit Würze in den in der Praxis üblichen Mengen findet eine Vermehrung der SO_2 der Würze nicht statt. Im abgelagerten Hopfen ist die SO_2 als Sulfit vorhanden. Frisch geschwefelter Hopfen giebt an kochende Würze SO_2 in sehr geringer Menge ab. Die Verwendung von Sulfiten in der Brauerei und die Verarbeitung geschwefelten Malzes bewirken eine Vermehrung der SO_2. Bei der Gärung von Würzen und Zuckerlsgg. im Laboratorium wurde während der Hauptgärung eine Zunahme und in der Nachgärung eine Abnahme der vorher gebildeten SO_2 beobachtet, in einigen Fällen jedoch keine Zunahme. In der Praxis konnte in drei verschiedenen Brauereien eine nennenswerte Zunahme der SO_2 bei der Gärung nicht beobachtet werden. Die Ursache dieser von PFEIFER's abweichenden Beobachtung ist jedenfalls in der Art der Gärung oder in sonst nicht näher festgestellten Umständen zu suchen.

Da im Bier Aldehyd vorhanden ist, wird vermutlich ein Teil der SO_2 als aldehydschweflige S. vorhanden sein, etwa 30% der gesamten SO_2. Zu ihrer Bestimmung ist die Methode von RIPPER nicht verwendbar, weil gewisse Extraktbestandteile des Bieres, namentlich wohl die Gerbsäure, Jod aufnehmen und daher zu viel SO_2 finden lassen. (Mitteilungen der Österr. Vers.-Station für Brauerei und Mälzerei in Wien. 10. Heft; Sep. v. Vf.) WOY.

Rud. Wegscheider, *Zur Theorie des Färbeprozesses.* Vf. repliziert auf die Erwiderung von ZACHARIAS (S. 671), die in keinem Punkte eine Richtigstellung enthalte. (Chem.-Ztg. **26**. 729—30. 6/8. Wien.) WOY.

C. Dreher, *Ermittelung der gebräuchlichsten Farbstoffe auf der Faser. Zweiter Teil: Wollfarbstoffe.* (Z. f. Farben- u. Textilchemie **1**. 415—17. — Vgl. C. **1902**. I. 957.) PRAGER.

Gebrüder Lumière und **Seyewetz,** *Über das Tönen mit Bleithionaten.* Läfst man in dem gewöhnlichen Tonfixierbade das Blei weg, so wird das Bad, wie die Vff. früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 149; C. **1902**. I. 897) gefunden haben, wirkungslos, jedoch nur dann, wenn zwei Bestandteile des Bades, Alaun und Natriumhyposulfit, in kaltem W. gel. werden, während das Bad seine Wirksamkeit behält, wenn zur Lsg. der beiden Salze siedendes W. benutzt wird und das Gemisch vor dem Goldzusatz bis zum nächsten Tag stehen bleibt, oder wenn der Alaun durch Pentathionsäure ersetzt wird. Neuerdings haben Vff. untersucht, wie die Tönung des Bildes vor sich geht, wenn nicht das Pb, sondern das Au fortbleibt, und der Alaun durch Pentathionsäure ersetzt wird. Es ergab sich, dafs ein Bad aus Bleiacetat, Natriumthiosulfat und Pentathionsäure lebhaftere Töne erzeugt, als eine Lsg. aus Bleiacetat, Alaun und Natriumhyposulfit in sd. W. Das Bleiacetat und die Pentathionsäure können mit dem gleichen Erfolg durch Bleipentathionat, das ist durch eine mit Bleicarbonat neutralisierte Pentathionsäurelsg. ersetzt werden. Das beste Resultat lieferte eine vom entstandenen Nd. (s. unten) abfiltrierte Lsg. von 250 g Natriumhyposulfit in 1000 ccm einer 21° Bé. schweren Lsg. von neutralem Bleipentathionat (aus 10° Bé. schwerer Petathionsäurelsg.). Wird diese Lsg. noch mit 0,6—1 g Goldchlorid pro Liter versetzt, so entstehen bedeutend schwärzere u. lebhaftere Töne, wie mit dem gewöhnlichen Tonfixierbad. Die Tönungen mit Bleipentathionat übertreffen alle anderen bleihaltigen, als Ersatz der Goldtönungen angepriesenen Bäder; die mit Bleipentathionat getönten Bilder scheinen sich an feuchter Luft nicht mehr zu verändern, als die mit Gold und Blei behandelten.

Bleipentathionat und Natriumhyposulfit reagieren auf einander im Sinne der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + 2PbS_5O_6 = PbSO_3 + S + Pb(S_3O_6Na)_2.$$

Bei der Einw. des Bleipentathionatbades auf die unbelichtete Chlorsilbercitratemulsion scheidet sich S in noch weit beträchtlicherer Menge ab, wie bei der Einw. des Goldbades. S findet sich nach dem Tönen offenbar auch auf den durch Licht geschwärzten Stellen der Emulsion, doch ist seine B. auf eine von der Ggw. von reduziertem Ag unabhängige Zers. des Hyposulfits oder Pentathionats zurückzuführen. Die durch Bleipentathionat getönten Bilder besitzen einen violett braunen Farbenton, der dem durch ein goldhaltiges Bad sehr ähnlich ist. Die Farbe rührt also nicht von einem bestimmten Metall, sondern von der Art und Weise her, wie sich dieses Metall abgeschieden hat.

Die gemäfs der oben erwähnten Gleichung entstehende Lsg. des Bleinatriumpentathionats zers. sich langsam unter Abscheidung von S, Bleihyposulfit und einem Dithionat (?). Diese Unbeständigkeit macht die Lsg. als Tonfixierbad für die Praxis wertlos. — Lsgg., die an Stelle von Bleipentathionat Bleihyposulfit enthalten, tönen sehr schwach und verschwommen, solche mit Bleidi- und -trithionat geben schon bessere und solche mit Bleitetrathionat fast gleich gute Töne, doch sind auch diese Lsgg. unbeständig. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 792—97. 5/8.) Düsterbehn.

Izarn, *Versilberung des Glases und Daguerreotypie*. Für die Zwecke der Daguerreotypie empfiehlt sich die Anwendung versilberter Glasplatten statt kompakter Silberplatten. Da aber die übliche Reduktion der Silberlsg. durch Zucker gewisse Nachteile (insbesondere ungenügende Festigkeit des Ag-Spiegels) zeigt, so ist es ratsamer, die Reduktion nach Lumière mit Formol vorzunehmen. Vf. giebt eine genaue Beschreibung des von ihm erprobten Versilberungverfahrens, wonach die Silberlsg. (1—2%ig) mit einer bestimmten Tropfenzahl käuflichen Formols versetzt u. die Mischung rasch in das Versilberungsbad gebracht wird. Die erforderliche Menge Formol wird durch einen Vorversuch in einer vom Vf. eingehend beschriebenen Weise festgestellt. Der erhaltene Silberspiegel haftet fest am Glase und läfst sich leicht polieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 240—42. [28/7.*].) Mittasch.

L. Michaelis, *Durch komprimierten Sauerstoff verursachte Explosionen*. Vf. glaubt annehmen zu können, dafs ein Teil der in letzter Zeit beobachteten Sauerstoffexplosionen einfach Knallgasexplosionen waren. In der Verwendung eines durch Wasserstoff verunreinigten Sauerstoffs liegt eine ungeheure Gefahr. (Z. f. angew. Ch. **15**. 759—61. 29/7. Sauerstoff-Fabrik Berlin, G. m. b. H., vorm. Dr. Th. Elkan.) Woy.

Bibliographie.

Egli, J., Studien zur Theorie der elektrolytischen Kupfergewinnungsmethoden. Zürich 1902. 8. 72 SS. mit 12 Holzschnitten. Mark 2.

Heinel, C., Die Prefslufterzeugung. Weimar 1902. 8. Mit Holzschnitten. Mark 1,35.

Helmholtz, H. v., Vorlesungen über theoretische Physik. Herausgegeben von A. König, O. Krigar-Menzel, F. Richarz u. C. Runge. (6 Bände.) Band II: Dynamik kontinuierlich verbreiteter Massen, herausgeg. von O. Krigar-Menzel. Leipzig 1902. gr. 8. VIII u. 247 SS. mit 9 Holzschnitten. Mark 12.

Kausch, O., Die Herstellung und Verwendung von flüssiger Luft. Weimar 1902. 8. Mit 29 Abbildungen. Mark 1,60.

Lamanna, P. A., La chimica dell'Urina. Capaccini 1901. 8. XVI e 314 pg. c. 1 ritratto.

Lauber, E., Praktisches Handbuch des Zeugdrucks. (2 Bände.) Band II. 2. Auflage. Leipzig 1902. gr. 8. VI u. 254 SS. mit Abbildungen u. Mustern. Mark 16. Band I. 4. Auflage. 1902. 224 SS. mit Abbildungen u. Mustern. Mark 14.

Le Verrier, U., Métallurgie générale. Procédés de chauffage. Combustibles solides, description des combustibles, combustibles artificiels, chauffage par électricité, organisation d'une usine métallurgique etc. Paris 1902. gr. in-8. 367 pg. av. 171 figures. Mark 10.

Minet, A., Die Gewinnung des Aluminiums und dessen Bedeutung für Handel und Industrie. Ins Deutsche übertragen von E. Abel. Halle 1902. 8. Mit 15 Tabellen und 57 Abbildungen. Mark 6.

Nunez, S. G., Manual de Explosivas. Madrid 1902. 8. VIII et 406 pg. Mark 6,50.

Pictet, R., Zur mechanischen Theorie der Explosivstoffe. Weimar 1902. 8. Mark 1,60.

Popplewell, W. C., The Prevention of Smoke, combined with the economical Combustion of Fuel. London 1902. 8. 190 pg. with 46 illustrations. cloth. Mark 7,80.

Roth, C., Über Metalldestillation u. über destillierte Metalle. Basel 1902. 8. 126 SS. mit 1 Tafel u. 24 Holzschnitten. Mark 2,50.

Schultz, G., u. **Julius, P.**, Tabellarische Übersicht der im Handel befindlichen organischen Farbstoffe. 4., vollständig umgearbeitete und stark vermehrte Auflage, herausgegeben von G. Schultz. Berlin 1902. 4. XVI u. 297 SS. Leinenband. Mark 28.

Seel, E., Gewinnung und Darstellung der wichtigsten Nahrungs- und Genußmittel. Lehr- u. Nachschlagebuch für Chemiker, Apotheker, Ärzte u. Juristen. Stuttgart 1902. gr. 8. VIII u. 478 SS. Mark 10.

Soave, M., Chimica vegetale e agraria. Torino 1902. 8. 415 pg. c. figure. Mark 6.

Valentini, N., Manuale di Chimica legale (Tossicologia). Milano 1902. 12. XII e 243 pg. Mark 2,50.

Venturoli, G., Degli Zuccheri e degli Idrati di carbonio. Bologna 1902. 8. 168 pg. Mark 3.

Wurtz, A., Dizionario di Chimica pura ed applicata, contenente la Chimica organica ed Inorganica, la Chimica applicata all'industria, all'agricoltura ed alle arti, la Chimica analitica, la Chimica fisica e la Mineralogia. 3 volumi in 7 parti. Milano 1891—1902. gr. in-8. c. figure. Mark 200.

Schluß der Redaktion: den 18. August 1902.

Namenregister.

Albert, R. 708.
Alway, F. J. 700.
Angeli, A. 691. 704.
Angelico, F. 691. 704.
Antony 690.
Arndt, K. 712.
d'Arsonval 717.
Austin, M. 713.
Avery, S. 702.
Babcock, S. M. 709.
Baker, J. L. 694.
Bassett jun., H. 682.
Beans, H. T. 703.
Bodin, E. 709.
Bokorny, T. 707. 708.
Bongardt, L. 675.
Bourquelot, E. 694.
Bouveault, L. 693.
Bouzat 691.
Buchner, E. 708.
Calvello, E. 704.
Carveth, H. R. 685.
Chattaway, F. D. 703.
Coehn, A. 682.
Collie, J. N. 705.
Dawson, H. M. 682.
Ditz, H. 687.
Dehérain, P. P. 705.
Delbrück, M. 707.
Delépine, M. 694. 695.
Demoussy, E. 705.
Dobbie, J. J. 699.
Dollfus, E. 693.
Donnan, F. G. 682.
Dreher, C. 718.
Dudley, W. L. 686.
Elbs, K. 690.
Eyre, J. V. 696.
Foerster, F. 679.
Francis, F. E. 702.
Frazer, J. C. W. 679.
Friderich, L. 683.
Gere, M. C. 702.
Gladbach, W. 677.
Goldstein, A. H. 681.
Granger, A. 689.
Green, A. G. 683.
Griffon, E. 705.
Gross, T. 686.
Guareschi, I. 699.
Guerbet, M. 693.
Guerreau 715.
Haagn, E. 673.
Haber, F. 681.
Hantzsch, A. 693. 696.
Hartley, W. N. 699.
Helbig, D. 686.
Hérissey, H. 694.
Izarn 719.
Jalowetz, E. 717.
Jaquerod, A. 677. 678.
Javillier, M. 705.
Jones, H. C. 689.
Jones, H. O. 694.
Kippenberger, C. 674.
Kleine, A. 714.
Kostytschew, S. 706.
Kowalevsky, K. 706.
Lauder, A. 699.
Leduc, A. 679.
Leidié, E. 691.
Lelli, G. 706.
Lewis, E. W. 699.
Locquin, R. 693.
Ludlam, E. B. 702.
Lumière, Gebr. 718.
Mabery, C. F. 681.
Mai, J. 714.
Mallet, E. 683.
Marsh, J. E. 696.
Martin, G. 677.
Meldola, R. 696.
Michaelis, L. 719.
Mills, J. E. 684.
Möllmann, W. 711.
Morse, H. N. 679.
Müller, E. 679.
Mühlhaeuser, O. 714.
Murphy, A. J. 713.
Neumann, B. 717.
Odernheimer, E. 714.
Omelianski, W. 710.
Orton, K. J. P. 698.
Pailheret, F. 709.
Paoli 690.
Paris, G. 717.
Parmelee, H. C. 702.
Parone, E. 703.
Patterson, T. S. 693.
Perkin, A. G. 702. 704.
Pfaff, A. 716.
Raikow, P. N. 674. 675.
Rapp, R. 708.
Raumer, v. 715.
Richardson, O. W. 694.
Richter, E. 716.
Rogovin, E. 675.
Russell, H. L. 709.
Sabatier, P. 685.
Salaskin, S. 706.
Schmidt, W. 677.
Scurti, F. 691.
Senderens, J. B. 685.
Senter, G. 677. 678.
Seyewetz 718.
Sodeau, W. H. 685.
Steele, B. D. 679.
Steudel, E. 705.
Striebel, A. 675.
Thiele, H. 674.
Tickle, T. 705.
Travers, M. W. 677. 678.
Trenzen, C. 711.
Trillat, A. 673.
Tubeuf, C. v. 710.
Ulpiani, C. 706.
Wadmore, J. M. 703.
Wegscheider, R. 718.
West, C. A. 686.
Winogradski, S. 709.
Winteler, F. 688.
Yoshitake, E. 702.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 25. August 1902.

4f. L. 16718. **Thorstrumpf**, Verfahren zur Herstellung eines —; Zus. z. Pat. 120812. Rudolf Langhaus, Berlin. 23/4. 1902.

4f. R. 16643. **Glühkörper.** Ewald Ross, Barmen-Wupperfeld. 25/4. 1902.

6b. A. 8755. **Dephlegmator** für Spiritusdämpfe. Gebrüder Avenarius, Berlin. 8/3. 1902.

6d. H. 25507. **Klären**, Verfahren zum — von Wein und Spirituosen mittels Zinkvitriols und Blutlaugensalzes. Firma C. A. Heins, Kopenhagen. 28/2. 1901.

21g Z. 3373. **Zelle**, lichtempfindliche —. Johannes Zacharias, Charlottenburg und Ernst Ruhmer, Berlin. 2/10. 1901.

53c. H. 27581. **Nahrungsmittel**, Verfahren zur Konservierung von — aller Art mittels Kohlensäure unter Druck. Dr. J. Herzfeld, Fürth i. B. 18/2. 1902.

28. August 1902.

12i. C. 10486. **Alkalinitrite**, Verfahren zur Darstellung von —. Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, A.-G., Grünau b. Berlin. 23/1. 1902.

12i. G. 14186. **Luft**, Verfahren und Vorrichtung zur Trennung der Bestandteile der atmosphärischen — nach vorgängiger Verflüssigung derselben. Gesellschaft für flüssige Gase Raoul Pictet & Co., Berlin. 5/2. 1900.

12i. H. 24481. **Alkalisulfite**, Verfahren zur Darstellung von zur Überführung in Ätzalkalien u. Alkalicarbonate geeigneten —. Anna Hoepfner, Berlin. 16/8. 1900.

22b. B. 31407. **Gelber Farbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines — der Anthracenreihe; Zus. z. Anm. B. 30505. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 5/4. 1902.

22d. K. 22226. **Schwefelhaltige Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von Baumwolle grün färbenden —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 15/11. 1901.

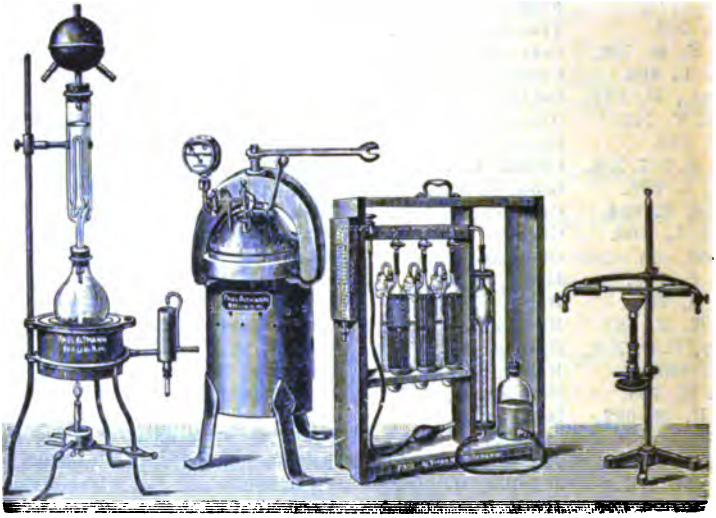
53i. J. 6425. **Eiweissstoffe**, Verfahren zur Gewinnung von entfärbten, geruch- und geschmacklosen — aus Blut mittels Wasserstoffsuperoxyds. Dr. Adolf Jolles, Wien. 25/9. 1901.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Patentanwalts-Bureau

A. Kuhnt & R. Deissler

BERLIN N.W. 6.

Gegr. 1878

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 *M*.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Patent-Bureau Richard Lüders

Patentanwälte Dr. B. Alexander-Katz und A. Ohnimus.

GÖRLITZ. BERLIN NW. 7, MITTELSTR. 24.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Theil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 11. 1902. Bd. II.
S. 721—776.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Dr. A. Hesse
in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BÖTTGER in Leipzig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Dr. FAHRENHORST in Berlin. — Prof. Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Leipzig. — Dr. HENLE in Hattenheim. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Berlin. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. v. SODEN in Leipzig. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. A. Hebebrand, Platinschale mit Zuglöchern etc. 721; Röhrchen zur kolorimetrischen Bestimmung der Borsäure 721. — Ernest Bowman Ludlam, Eine einfache Form des Landsberger'schen Apparates zur Bestimmung der Siedepunkte von Lösungen 722. — P. Farup, Neues Silbervoltameter 722.

Allgemeine und physikalische Chemie. Julius Walther, Synthese der Kohlehydrate etc. 722. — W. Hittorf, Bemerkungen zum Aufsatze der Herren Nernst und Riesenfeld: „Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel" 723. — F. Glaser, Über elektrolytische Gewinnung von Chlor und Alkali etc. 723. — O. Urbasch, Zu meiner Rechtfertigung 724. — W. Wien, Über positive Elektronen 724. — Alfred Coehn, Über elektrolytische Darstellung neuer Legierungen 724. — J. J. van Laar, Asymmetrie der Elektrokapillarkurve 725. — F. Haber, Über die Amalgampotentiale etc. 725. — F. Giesel, Über Becquerelstrahlen etc. 725. — Ed. Schaer, Über „aktivierende" Wirkungen etc. 726. — Carl Kullgren, Studien über die Inversion 726.

Anorganische Chemie. Gustav Keppeler, Anschauungen über den Schwefelsäurekontaktprozeß 727. — Ferdinand Roques u. August Gerngroſs, Darstellung von Perjodaten 727. — Walter Flemming, Erstarrungsgeschwindigkeit kolloidaler Kieselsäure 727. — William Campbell, Struktur der Metalle etc. 728. — Hans Lehmann, Bemerkungen zu meinem Aufsatz: „Photographie der ultraroten Spektren der Erdalkalimetalle" 728. — J. H. van't Hoff, Über Gips 728. — L. Pissarshewski, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd etc. 729. — Theodor Döring, Das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Chlorwasserstoffsäure 729.

Organische Chemie. Arthur Glaessner, Über die Bildung von Formaldehyd etc. 731. — Max Guthzeit und Max Engelmann, Zur Kenntnis der Einwirkung halogensubstituierter Fettsäureester etc. 732. — Ludwig Wolff, Kondensationsprodukte der Tetronsäure 734. — Eduard Lippmann u. Isidor Pollak, Zur Erkennung aromatischer Kohlenwasserstoffe 737; Einwirkung von Chlorschwefel auf Benzol 737. — J. Herzig u. K. Eisenstein, Studien über die Alkyläther der Phloroglucine 738. — J. Herzig u. H. Kaserer, Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine 738. — H. Kaserer, Über die Halogen-

derivate der Phloroglucine 739. — Lodovico Beccari, Über die Hydramide etc. 740. — P. Friedländer und P. Cohn, Über o,p-Dinitrobenzaldehyd 741. — P. Friedländer und R. Fritsch, Über o,p-Dinitrozimmtsäure 742. — P. Friedländer u. L. Silberstern, Über Oxyderivate des Naphtochinons 743. — Eduard Lippmann und Isidor Pollak, Über Dibenzylanthracen 745. — Max Bamberger und Anton Landsiedl, Zur Chemie des Hopfens 745. — W. H. Perkin jun., Brasilin etc. 746. — A. W. Gilbody u. W. H. Perkin jun., Brasilin etc. 748. — W. H. Perkin jun., Brasilin etc. 750. — Franz Hundeshagen, Zum Chemismus der Kombinationsfärbungen etc. 751. 753.

Physiologische Chemie. B. Slowtzoff, Bindung des Kupfers durch die Leber 754. — Anton Steyrer, Über osmotische Analyse des Harns 754. — Em. Dufau, Zusammensetzung der Flüssigkeit des Glaskörpers des Ochsenauges 755. — Alexander Ellinger, Lymphagoge Wirkung und Gallenabsonderung etc. 756.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. F. Bordas und Sig. de Raczkowski, Schwankungen der Phosphorsäure etc. 756. — F. Utz, Zur Margarinefrage 756. — Baudoin und Schribaux, Verfahren zur Konzentration der Weine 757. — J. Wortmann, Physiologische Unters. über Entstehung des Böcksers der Weine 757. — H. Svoboda, Kunstwein 757. — C. Tonzig, Über den praktischen Wert der Glykogenreaktion etc. 758. — E. G. Clayton, Kakaoöle 758. — Richard Otto, Über die klimatischen Einflüsse etc. 758.

Pharmazeutische Chemie. Herbert J. Watson, Die Sterilisation von Magnesiumcitratlösung 759. — L. Barthe, Gegenwart von Arsenik 759. — P. Yvon, Zucker und Syrupus simplex 759. — A. Fromme, Das Antimorphin Fromme 760; Nochmals Antimorphin 760. — H. Reinhardt, Über Bismutose 760. — Neue Arzneimittel etc. 760.

Agrikulturchemie. A. Casali, Über den Ammoniakgehalt der Meteorwässer etc. 760. — Hjalmar v. Feilitzen, Welche Veränderung erleidet der Moorboden durch mehrjährige Kultur und Düngung? 761. — Alfred Mitscherlich, Zur Methodik der Bestimmung der Benetzungswärme des Ackerbodens 761. — Arthur M. Grimm, Abfälle der Ammoniaksodafabrikation als Dünger 761. — Th. Pfeiffer u. O. Lemmermann, unter Mitwirkung von R. Riecke und C. Bloch, Der Wirkungswert des Stallmiststickstoffs etc. 761. — E. Giustiniani, Verwendung von ammoniakhaltigen Düngemitteln in Kalkböden 762. — M. Gerlach, Die Wirkung des Salpeter- und Ammoniakstickstoffs 762. — P. Wagner, Die Frankfurter Pudrette 763. — M. Gerlach, Welchen Einfluſs übt eine Beigabe von Stroh, Torf, Kuhkot etc. auf die Wirkung des Salpeterstickstoffs aus, und wie hat im Berichtjahre das Alinit gewirkt? 763. — Kirchner, Schwefelsaures Ammoniak etc. 763. — Märcker u. W. Schneidewind, Unterss. über den Wert des neuen 40°/₀igen Kalidüngesalzes gegenüber dem Kainit 763. — M. Gerlach, Die Wirkung des im Tiefstalle und auf dem Hofe gelagerten Düngers 764; Verwendbarkeit von Calciumcarbidrückständen etc. 764. — C. von Seelhorst, Einfluſs der Bodenfeuchtigkeit etc. 764. — E. Kloepfer, Ergebnisse von Düngungsversuchen etc. 764; Über die Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks auf die Nachfrucht 765. — Th. Remy und O. Neumann, Kali- und Phosphorsäuredüngungsversuche zu Gerste 765. — Aumann, Düngungsversuche mit Kali zu Zuckerrüben im Jahre 1900 765. — B. Schulze, Freiland- und Gefäſsversuche etc. 766; Versuche über den Einfluſs des Kalkgehaltes des Bodens etc. 766. — Oscar Loew, Abhängigkeit des Maximalertrages etc. 766. — O. v. Czadek, F. W. Dafert u. Karl Kornauth, Fütterungsversuche mit „Marsdenfutter“ 766. — W. H. Jordan, C. G. Jenter u. F. D. Fuller, Über die Ernährung von Milchkühen etc. 767. — Fr. Lehmann, Versuch über proteïnarme Fütterung 768. — Oscar Hagemann unter Mitwirkung von J. Huth und E. H. Stein, Über die Einwirkung von Kolafutterstoff auf Milchkühe 768.

Analytische Chemie. Mansier, Filtrierpapier als Fehlerquelle in der analytischen Chemie. Festhalten chemischer Substanzen auf dem Papier und der Faser 768; Ungleiche Verteilung, auf dem Papier, von Lösungen durch Kapillarität 769. — A. Coppalle, Zur Prüfung der Fluſsmittel etc. 769. — Pietro Pagnini, Über die Grieſs'sche Reaktion 770. — Dauvé, Darstellung von titrierten Schwefelsäurelösungen etc. 770. — Auguste F. Leuba, Nachweis von Jod und Brom etc. 770. — A. Coppalle, Die analytische Kontrolle der Schwefelbariumfabrikation 770. — P. Behrend und H. Wolfs, Unterss. über die Zusammensetzung und die Beschaffenheit des Butterfettes aus der Milch einzelner Kühe 770. — Mario Malacarne, Neues Surrogat für Kakaobutter 771. — F. Telle, Schnelle Analyse von Seifen 772. — P. Carles, Zur Unters. von Weinstein und Weinhefen etc. 772. — Cari-Mantrand, Stummgemachte Moste und Dessertweine etc. 772. — Adolf Jolles, Ein vereinfachtes Verfahren zur quantitativen Eiweiſsbestimmung 772. — Rudolf Woy, Über Pflaumenmus 773. — **Patente** 773.

Namenregister.

Aumann 765.
Bamberger, M. 745.
Barthe, L. 759.
Baudoin 757.
Beccari, L. 740.
Behrend, P. 770.
Bloch, C. 761.
Bordas, F. 756.
Campbell, W. 728.
Cari-Mantrand 772.
Carles, P. 772.
Casali, A. 760.
Clayton, E. G. 758.
Coehn, A. 724.
Cohn, P. 741.
Coppalle, A. 769.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band II. Nr. 11. 10. September.

Apparate.

A. Hebebrand, *Platinschale mit Zuglöchern und Schornstein.* Zur Vermeidung eines Hineinfallens von Sand etc. in die Schale und zur Beschleunigung der Verbrennung hat Vf. eine Platinschale im Abstande von 0,8 cm vom Rande mit einem Kranz von 25—30 Löchern von 0,2 cm Durchmesser versehen lassen u. bedeckt die Schale mit einem Schornstein von Aluminium. Die Herst. der Schale u. des Schornsteins hat die Firma W. C. Heraeus-Hanau übernommen. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. 5. 719—20. 1/8. Marburg.) Woy.

A. Hebebrand, *Röhrchen zur kolorimetrischen Bestimmung der Borsäure.* Bei Ausführung von Vf.'s Methode (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. 5. 55; C. 1902. I. 542) hat sich das Röhrchen Fig. 28 als recht brauchbar erwiesen. Man füllt das Röhrchen bis zur ersten Marke mit der salzsauren Lsg. der kohlefreien Asche der zu untersuchenden Substanz, fügt unter Nachspülen der Platinschale absol. A. bis zur nächsten Marke hinzu u. dann die gleiche Menge höchst konz. Salzsäure. Nun kühlt man das warm gewordene Gemisch ab, giebt mit Hilfe einer genauen Pipette 0,2 ccm alkoh. Kurkuminlsg. (1:1000) hinzu, schüttelt um, steckt das Röhrchen mittels des Glasröhrchens *a* in den mit Blei beschwerten Holzfuſs und stellt es mindestens $^1/_4$ Stunde an einen dunklen Platz, nach welcher Zeit die Färbung ihre

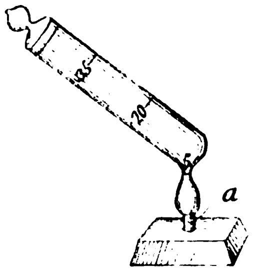


Fig. 28.

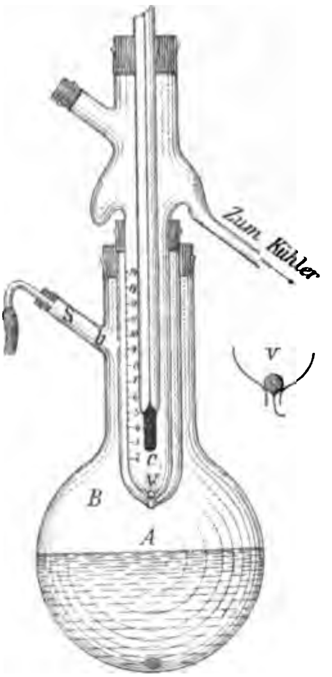


Fig. 29.

gröſste Stärke erreicht hat. Durch die schräge Stellung der Röhrchen ist es ermöglicht, die Farbentöne auf einer weiſsen Unterlage bequem vergleichen zu können.

Haben sich Salze ausgeschieden, dann wartet man, bis dieselben sich im unteren Teil des Röhrchens gesammelt haben. Zu beziehen durch Dr. SIEBERT & KÜHN-Kassel. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 5. 721. 1/8. Marburg.) WOY.

Ernest Bowman Ludlam, *Eine einfache Form des Landsberger'schen Apparates zur Bestimmung der Siedepunkte von Lösungen.* Der Apparat (Fig. 29) besteht aus dem weithalsigen Kolben A von 300 ccm Inhalt, welcher bei S einen Tubus zum Einführen der Siedefl. besitzt. In dem Hals ist mittels eines Korkes das mit einem seitlichen Loch b versehene Rohr B von 10 cm Länge und 2,6 cm Durchmesser befestigt, in welches wiederum das graduierte Rohr C mittels Korks eingesetzt wird. C besitzt unten ein kleines Loch, welches durch das Ventil v, bestehend aus einer Glaskugel mit angeschmolzenem und rechtwinkelig umgebogenem Platindraht, geschlossen wird. Am oberen weiteren Ende von C befindet sich ein seitliches Rohr zum Einbringen der Substanz, ein ebensolches, welches zum Kühler führt, und eine sackartige Ausbuchtung zur Aufnahme der sich im oberen Teil des Rohres kondensierenden Fl. Der Dampf der in A siedenden Fl. geht durch b in den Raum zwischen B u. C und durch das Ventil v nach C; die sich hier ansammelnde Fl. kann durch das Ventil nicht nach B zurückfliefsen. C ist stets durch einen doppelten Dampfmantel vor Ausstrahlung geschützt.

Man bestimmt nun zunächst den Kp. des reinen Lösungsmittels und führt dann durch das obere seitliche Rohr die zu untersuchende Substanz in C ein. Sobald das Maximum der Temperatursteigerung erreicht ist, liest man den Stand des Thermometers ab, zieht letzteres durch den Kork hindurch aus der Fl. heraus und liest das Volum der Fl. in C ab, während man das Sieden der Fl. in A einen Augenblick aufhören läfst. Man kann diese Bestimmung sofort mehrmals wiederholen und auch eine neue Portion der Substanz in C hineinbringen. Die mit dem Apparat ausgeführten Bestimmungen ergaben sehr genaue Resultate. — Bei Gelegenheit dieser Verss. fand Vf., dafs Merkurochlorid durch siedendes Pyridin in Hg und Merkurichlorid zers. wird, welch' letzteres sich mit dem Pyridin zu einer krystallinischen Verb. vereinigt. (J. Chem. Soc. London **81**. 1193—1202. August. Bristol. University College.) FAHRENHORST.

P. Farup, *Über ein neues Silbervoltameter.* Silber scheidet sich bekanntlich aus Cyankaliumlsgg. in kohärenter Form ab, während die Abscheidung aus Silbernitrat krystallinisch u. deshalb für die Wägung weniger geeignet ist. Der Verwendung von Kaliumsilbercyanid im Voltameter steht entgegen, dafs sich das Silber unter dem Einflufs des Luftsauerstoffs leicht in der Cyankaliumlsg. löst. Zur Eliminierung des Luftsauerstoffs erwies sich eine Anordnung sehr bequem, bei der das Platinblech, welches als Kathode dient, von allen Seiten von Silberblech umgeben ist, das den durch Diffusion in die Lsg. gelangten Sauerstoff unter Rk. mit der Cyankaliumlsg. absorbiert. Die Versuchsergebnisse zeigen, dafs bei stärkeren Strömen das neue Voltameter die gleichen Resultate liefert wie das alte, und dafs es ihm bei schwachen Strömen, wo die Wägung feiner Silberflittern Schwierigkeiten macht, überlegen ist. Vor allem zeichnet es sich durch die gröfsere Bequemlichkeit der Wägungen aus. Das neue Voltameter wird vom Glasbläser MITTELBACH in Göttingen angefertigt. (Z. f. Elektrochemie **8**. 569—71. 14/8. Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) BODLÄNDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Julius Walther, *Synthese der Kohlehydrate und darauf begründete Erklärung der Naturprozesse.* Der schwer verständliche Artikel soll das Thatsachenmaterial zu der vorläufigen Mitteilung Chem.-Ztg. **25**. 1151; C. **1902**. I. 291 geben. Er ist voll

eigenartiger Hypothesen. Sofern sich die mitgeteilten Synthesen von Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, von Fruchtzucker, Rohrzucker, Hexan etc. lediglich durch Elektrolyse von W., in welches CO_2 eingeleitet wurde, durch Kontrollverss. bestätigen ließen, wären die Angaben des Vf.'s allgemeinster Beachtung wert. (Chem.-Ztg. **26**. 763—71. 16/8. St. Petersburg.) Woy.

W. Hittorf, *Bemerkungen zum Aufsatze der Herren Nernst und Riesenfeld: „Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel."* (Vgl. S. 318.) Die von dem Vf. (Z. physik. Ch. **39**. 613; C. **1902**. I. 553) beschriebenen Erscheinungen bei Stromdurchgang durch tierische Membranen haben Nernst und Riesenfeld dadurch erklärt, daſs sie die Membran als ein zweites Lösungsmittel ansehen, in dem die Überführungszahlen verschieden sind von denen im Wasser. Dagegen spricht aber ein Vers. des Vf.'s, in dem die Überführungszahl von Kadmiumchlorid in einer gelatinierten Lsg. aber ohne Membran gemessen wurde. Abgesehen von Differenzen, die wahrscheinlich auf Beobachtungsfehlern beruhen, ist die Überführungszahl in der gelatinierten Lsg. dieselbe wie in der rein wss. Fl. Die Ggw. eines gequollenen Körpers hat also das Lösungsmittel nicht geändert; das gleiche gilt auch für die gequollene Membran. Es kommt hinzu, daſs an der Seite der Membran, die nach der Anode gerichtet ist, und in welcher sich der Salzgehalt der Lsg. vermehrt, auch gleichzeitig der Wassergehalt zunimmt. Es tritt in der quellenden Membran eine Scheidung der Lsg. in eine verdünntere und eine konzentriertere ein. Erstere, die wahrscheinlich unmittelbar der inneren Oberfläche des tierischen Gewebes anliegt, wird vom Strom in der Richtung der positiven Elektrizität bewegt, und zwar schneller als die verdünntere Lsg., die mit der negativen Elektrizität bewegt wird. Der Vorgang gehört zu den Erscheinungen der elektrischen Endosmose oder Kataphorese. (Ann. der Physik [4] **9**. 243—45. 12/8. Münster i. W.) Bodländer.

F. Glaser, *Über elektrolytische Gewinnung von Chlor und Alkali nach dem Solvay-Kellner'schen Quecksilberprozeſs.* Nach der von Solvay technisch durchgeführten Modifikation des Kellner'schen Prozesses (DRP. 104900; C. **99**. II. 1071) wird das bei der Elektrolyse sich bildende Amalgam kontinuierlich dadurch weggeführt, daſs auf der einen Seite des App. das reine Quecksilber eintritt und das Amalgam, das auf der anderen Seite austritt, vor sich her schiebt. Die Quecksilberschicht ist sehr dünn. Nach diesem Prinzip hat der Vf. einen Laboratoriumsapp. gebaut, mit dem er die Amalgambildung untersuchen konnte. Die Zersetzungsspannung einer konzentrierten Chlorkaliumlsg. mit Quecksilber als Kathode und einer unangreifbaren Elektrode als Anode ist 3,1 Volt. Sie steigt bei zunehmender Sättigung der Lsg. mit Chlor bis auf 3,5 Volt. Da man praktisch mit Stromdichten von 0,08—0,5 Amp./qcm arbeitet, ist die technische Badspannung wahrscheinlich 5 Volt und höher. Die Stromverluste werden hauptsächlich dadurch verursacht, daſs das Chlor auf das Amalgam einwirkt; sehr unbedeutend sind dagegen die Verluste durch Wasserzersetzung unter Wasserstoffentwickelung. Ggw. von Aluminium-, Eisen- oder Chromsalzen erhöht die Wasserstoffentwickelung unter B. von Lokalelementen.

Die Ausbeuten an Amalgam sind bei kleinen Stromdichten sehr schlecht, bei groſsen Stromdichten gut. Solange die Kaliumkonzentration im Amalgam unter 0,012 % liegt, ist die Ausbeute fast Null. Gleichmäſsig wird sie erst bei Gehalten von 0,02 %, und bei 0,06 % erreicht sie die konstante Höhe von 90 %. Bei kleinen Stromdichten wirkt eine gröſsere Strömungsgeschwindigkeit des Quecksilbers nachteilig, während sie bei höheren Stromdichten ohne Einfluſs ist. Die höhere Stromdichte der Praxis wirkt wahrscheinlich auch dadurch günstig, daſs dabei die Temperatur des Elektrolyten steigt, wodurch die Löslichkeit des Chlors verringert wird. Man erreicht in der Praxis eine Trennung des Amalgams von der mit freiem Chlor

gesättigten Lsg. auch dadurch, dafs man beständig direkt über die Quecksilberkathode einen Strom höchst konzentrierter Alkalichloridlsg. langsam fliefsen läfst. Dasselbe erreicht man auch durch Trennung des Quecksilbers von der Anodenfl. durch ein Diaphragma, welches direkt dem Quecksilber aufliegen kann. Ein sehr geeignetes Diaphragma stellte der Vf. durch Zers. einer konz. Kaliwasserglaslsg. mit Salzsäure dar. Es wird bei Anwendung eines solchen Diaphragmas auch bei niederen Stromdichten die Ausbeute gut. (Z. f. Elektrochemie 8. 552—58. 7/8. Karlsruhe. Physikalisch-chem. Lab.) BODLÄNDER.

O. Urbasch, *Zu meiner Rechtfertigung.* Auch bei den neueren Verss. hat DRUDE (S. 1) ein zu schwaches Magnetfeld angewandt. Der Vf. beharrt bei seiner Angabe, dafs er sich bei seinen Verss. nicht getäuscht habe. Er sucht zu zeigen, dafs die NERNST'sche Theorie der Diffusion die von ihm beobachteten Erscheinungen fordert. Für die Erscheinungen in konzentrierteren Lsgg. giebt der Vf. eine besondere Theorie. (Z. f. Elektrochemie 8. 559—63. 7/8. Mailand.) BODLÄNDER.

W. Wien, *Über positive Elektronen.* Wie in wss. Lsgg. wandern auch in verd. Gasen die beiden Elektrizitäten nach entgegengesetzter Richtung. Es enden aber die positiven Teile nicht an der Kathode, auf die sie zuwandern, sondern gehen, wenn die Kathode durchlöchert ist, durch sie hindurch und können hinter der Kathode untersucht werden. Sie bewirken eine Fluoreszenz, wo sie auf das Glas fallen. Man kann sie denselben Messungen unterwerfen wie die Kathodenstrahlen. Dabei ergab sich, dafs die Träger der positiven Elektrizität, die positiven Elektronen, nicht so klein sind wie die der negativen. Sie sind anscheinend nicht einheitlich, was daraus hervorgeht, dafs sie nicht gleich stark magnetisch oder elektrostatisch abgelenkt werden. Für die am stärksten abgelenkten Strahlen ist das Verhältnis der transportierten Elektrizitätsmenge etwa das gleiche wie für Wasserstoff. Dieses Verhältnis tritt auch hervor, wenn die Röhren vor der Evakuierung mit Sauerstoff oder anderen ganz trockenen Gasen gefüllt waren. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dafs doch Spuren von Wasserstoff oder W. in den Röhren vorhanden waren, und dafs die Wasserstoffatome selbst die Träger der positiven Elektrizität sind, während die Träger der negativen Elektrizität bekanntlich nur $^1/_{1000}$ des Gewichtes der Wasserstoffatome besitzen. Die Fluoreszenz, die durch die positiven Strahlen erzeugt wird, hat in verschiedenen Gasen verschiedene Farbe. Trockenes Zinkoxyd wird durch die positiven Strahlen bleibend gelb gefärbt, wobei das Zinkoxyd Sauerstoff abgiebt. (IX. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg. [10/5.*]; Z. f. Elektrochemie 8. 585—91. 14/8.) BODLÄNDER.

Alfred Coehn, *Über elektrolytische Darstellung neuer Legierungen.* Die Stellung des *Ammoniumamalgams* in der Spannungsreihe kann man danach beurteilen, dafs es möglich ist, durch Eintragen der Amalgame von Kalium, Natrium, Lithium oder Strontium in Chlorammoniumlsgg. Ammoniumamalgam zu bilden, dafs das aber mit Bariumamalgam und Magnesiumamalgam nicht gelingt. Vielmehr wird umgekehrt durch Ammoniumamalgam aus Chlorbariumlsgg. Bariumamalgam ausgeschieden. Die B. der Ammoniumlegierung ist nicht nur durch den flüssigen Zustand des Quecksilbers bedingt, sondern eine Funktion der chemischen Beschaffenheit. Quecksilber als Kathode bildet noch in kochender Chlorammoniumlsg. Ammoniumamalgam, wobei durch dessen B. und Zers. periodische Stromschwankungen eintreten. Flüssiges WOOD'sches Metall bildet bei gleicher Temperatur als Kathode keine Ammoniumlegierung. Ebensowenig bildet sich eine Natriumlegierung bei Elektrolyse einer Chlornatriumlsg. mit flüssigem WOOD'schen Metall. Will man feste Legierungen durch Elektrolyse erzeugen, so mufs man wegen der geringen Diffusion im festen Zustande beide Metalle aus der gemeinsamen Lsg. niederschlagen. Bei Verss. mit

Lsgg. von Magnesium- u. Nickelsalzen wurden *Magnesiumnickellegierungen* erhalten, die bis 10% Magnesium enthielten. Der Magnesiumgehalt ist um so höher, je niedriger die Temperatur bei der Elektrolyse ist, u. je gröfser das Verhältnis Mg : Ni in der Lsg. ist. Während elektrolytisches Nickel leicht von der Unterlage abblättert, haften die Magnesiumnickellegierungen fest. Aus Lsgg., die Aluminiumsulfat neben Nickelsulfat enthalten, fällt von Aluminium freies Nickel. (IX. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg. [10/5.*]; Z. f. Elektrochemie 8. 591—95. 14/8.) BODL.

J. J. van Laar, *Über die Asymmetrie der Elektrokapillarkurve.* Die Oberflächenspannung des Quecksilbers wird bekanntlich bei Anlegung einer Spannung erst kleiner, geht bei wachsender Spannung durch Null u. wird bei weiterer Spannungszunahme wieder gröfser. Der Vf. entwickelt eine neue Gleichung für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Ladung, aus der sich die Asymmetrie der Elektrokapillarkurve ergiebt, d. h. die Thatsache, dafs die gleiche Änderung der Ladung zu beiden Seiten der Nulllage nicht gleiche Änderung der Oberflächenspannung bedingt. Es besteht die Elektrokapillarkurve aus zwei ganz verschiedenen Parabelstücken, die bei $\Delta = 0$ ineinander übergehen, u. von denen der aufsteigende Ast viel steiler verläuft als der absteigende. Die aufsteigende Hälfte hat ein Maximum, welches nicht mit der Stelle zusammenzufallen braucht, bei der die Eigenspannung des Quecksilbers gegen die Lsg. Null ist. In dem vom Vf. durchgerechneten Beispiel ist der Unterschied 40 Millivolt. Es ist deshalb nicht möglich, mit Hilfe des Kapillarelektrometers die Einzelpotentiale von Metallen gegen Lsgg. zu messen, weil man nicht weifs, ob das Maximum der Oberflächenspannung des Quecksilbers wirklich der Spannung Null des Quecksilbers gegen die Lsg. entspricht. (Z. physik. Ch. 41. 385—98. 18/8.) BODLÄNDER.

F. Haber, *Eine Bemerkung über die Amalgampotentiale und über die Einatomigkeit in Quecksilber gelöster Metalle.* Die elektromotorische Kraft der von G. MEYER (Z. physik. Ch. 7. 477; C. 91. II. 102) gemessenen Ketten: konz. Amalgam | Lsg. | verd. Amalgam führte zu der Annahme, dafs die Amalgame das Metall, Natrium, Zink, Kadmium, Blei, Zinn, Kupfer, in Form einzelner Atome enthalten. Dieser Schlufs ist nicht bindend. Es wäre auch möglich, dafs die flüssigen Amalgame Verbb. der Einzelatome mit Quecksilber enthalten. Allerdings ergiebt diese Annahme eine andere Formel für die elektromotorische Kraft. Der Unterschied der nach der neuen Formel und nach der von MEYER verwendeten berechneten Werte liegt aber innerhalb der Fehlergrenzen, so dafs eine Entscheidung zur Zeit nicht möglich ist. Der Unterschied beider Formeln beruht darauf, dafs, wenn das Metall mit dem Quecksilber verbunden ist, auch der Transport von Quecksilber aus einem Amalgam in das andere berücksichtigt werden mufs. Man kann die hierfür nötige Arbeit auch aus den Quecksilberdampfdrucken beider Amalgame berechnen, und die Formeln entsprechen vollkommen denen, welche DOLEZALEK für die elektromotorische Kraft von zwei gegeneinander geschalteten Akkumulatoren, deren Säurekonzentration verschieden ist, aufgestellt hat. (Z. physik. Ch. 41. 399—406. 18/8. Karlsruhe.) BODLÄNDER.

F. Giesel, *Über Becquerelstrahlen und die radioaktiven Substanzen.* Der Vf. giebt eine Darstellung der Entwickelung und des gegenwärtigen Standes unserer Kenntnis von den radioaktiven Stoffen. Er unterscheidet drei Gruppen von radioaktiven Stoffen: 1. solche, welche intensiv und konstant aktiv sind (Radium, Aktinium, ein dem Blei vergesellschaftetes Element), 2. solche, welche schwach und konstant aktiv sind (Uran und Thor oder neue, diesen beigemengte Elemente), 3. solche, welche ihre Aktivität mit der Zeit einbüfsen (Polonium, resp. Wismut, seltene Erden aus Uranmineralien, aktives Blei). Sicher ist von den neuen Elementen

nur die Existenz des Radiums. Der Vf. bespricht ferner die induzierte Aktivität, die Theorien der Wirkungsweise der radioaktiven Stoffe u. ihre Eigenschaften, sowie die Ggw. radioaktiver Stoffe in der Luft. (IX. Hauptvers. der Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg. [10/5.*]; Z. f. Elektrochemie 8. 579—85. 14/8.) BODLÄNDER.

Ed. Schaer, *Über „aktivierende" Wirkungen von reduzierenden Substanzen und kolloidalen Edelmetallen, sowie von Alkaloiden und anderen basischen Stoffen auf verschiedene oxydierende Verbindungen.* Die Abhandlung ist die Erweiterung eines Vortrages, den Vff. gelegentlich der Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte zu Hamburg (vgl. Verhandlungen II. Teil. 2. Hälfte. S. 619) in der Abteilung für Pharmazie und Pharmakognosie gehalten hat. Ein Teil der darin enthaltenen Beobachtungen ist schon in früheren Veröffentlichungen des Vf.'s: „Über physikalisch-chemische Veränderungen der Eisenoxydsalze in ihren Lösungen" (Arch. der Pharm. **239**. 257. 340; C. **1901**. II. 9. 388) und: „Über Oxydationswirkungen der Kupfersalze" (Arch. der Pharm. **239**. 610; C. **1901**. II. 1222) mitgeteilt worden.

Die „aktivierenden" Einflüsse, wie sie bei Oxydationsvorgängen beobachtet werden, lassen sich unschwer trennen in solche, bei welchen sich aus einer oxydierenden Verb. ein neuer, viel stärker oxydierend wirkender Körper bildet, und solche, bei denen eine chemische Umsetzung nicht oder nur sekundär nachweisbar ist, die also auf „Kontakt" oder sogen. „prädisponierende Einflüsse" zurückzuführen sind. Vf. bespricht besonders die letztgenannten Wirkungen: 1. bei verschiedenen reduzierenden Verbb., wie schwefliger S. und H_2O_2, 2. bei kolloidalen Edelmetallen (Platin- u. Goldlsg.), 3. bei verschiedenen basischen Substanzen, in erster Linie Alkaloiden, und 4. bei löslichen Haloidsalzen. Die bei den Verss. benutzten oxydierenden Verbb. wurden den Klassen der Metallsalze (Cupri-, Ferrisalze, $HgCl_2$, $AgNO_3$), der anorganischen Säuren (Chromsäure, unterchlorige S., Chlor-, Brom-, Jod-, Salpeter- und Übermangansäure, resp. deren Salze) u. der organischen Substanzen mit Superoxydcharakter (Benzoylsuperoxyd, Chinon) entnommen. Zu den Oxydationsrkk., bei denen entweder das Auftreten gewisser Färbungen oder aber Entfärbung, d. h. also Zerstörung von Farbstoffen, beobachtet wurde, benutzte Vf. (in der Regel in wss. Lsg., in einzelnen Fällen aber auch unter Zusatz von A.): KJ-, ZnJ_2- oder CdJ_2-haltige Stärkelsg., alkoh. Guajakharzlsg. (oder Guajakonsäure in Chlf.), Indigo(karmin)lsg., Pyrogallol, Guajakol, p-Phenylendiamin, Leukanilin, Aloin, Cyanin, Anilin und Brasilin.

Auffallende „aktivierende" Wirkungen ergaben sich bei den obengenannten Oxydationsmitteln im Kontakt mit schwefliger Säure, H_2O_2, kolloidalem Platin und zum Teil auch mit Alkaloiden. Die in tabellarischer Form mitgeteilten Beobachtungen ergänzt Vf. durch Mitteilung besonders bemerkenswerter Thatsachen, die sich jedoch im Auszuge nicht wiedergeben lassen.

Vf. ist der Ansicht, dafs den von ihm beschriebenen Rkk. eine gröfsere Bedeutung bei manchen physikalisch-chemischen Vorgängen, sowie technisch- und auch physiologisch-chemischen Prozessen zukommt; er schlägt deshalb vor, die Erscheinung, bei welcher in einer Verb. ein Elementarstoff (bei Sauerstoffverbb. der O) durch Kontakt mit einem anderen chemischen Körper eine Zustandsänderung [Erhöhung (oder Verminderung?) seiner chemischen Aktivität] innerhalb des Moleküls erleidet, *dynamische Allotropie* zu nennen. (LIEBIG's Ann. **323**. 32—82. 18/7. Strafsburg. Pharm. Inst. d. Univ.) HELLE.

Carl Kullgren, *Studien über die Inversion.* Durch blofses Kochen mit W. wird Rohrzucker invertiert, und gleiches gilt für das Kochen mit Salzlsgg. Es läfst sich der Fortgang der Inversion aber nicht durch eine Konstante der üblichen Gleichung ausdrücken; vielmehr nimmt der wie gewöhnlich berechnete Inversionskoeffizient mit

der Zeit stark zu. Die Acidität des Rohrzuckers und des Invertzuckers genügt nicht, um diese Zunahme zu erklären. Es entsteht aber bei der Inversion durch Erhitzen auf 100° eine acidimetrisch meſsbare S., deren Konzentration nahezu der des Invertzuckers proportional ist. Hierauf konnte eine neue Inversionsformel basiert werden, die den späteren und gröſseren Teil des Inversionsverlaufs befriedigend darstellt. In Gang gebracht wird die Inversion durch die Wasserstoffionen des W. und des Rohrzuckers und beschleunigt durch die der entstandenen Säure.

Die Dissociation des Rohrzuckers nimmt, wie sich aus Verss. von Madsen ergiebt (Z. physik. Ch. **36**. 290; C. **1901**. I. 722) von 10,5—39,8° um etwa das Sechsfache zu, die des W. nach Kohlrausch und Heydweiller (Wied. Ann. **53**. 209; C. **94**. II. 265) im gleichen Intervall um das Zehnfache. Wahrscheinlich ist bei 100° die Dissociation des W., die bei 20° kleiner ist als die des Rohrzuckers, dieser gleich. Als H-Ionenkonzentration der Rohrzuckerlsg. ergiebt sich aus dem Beginn der Inversionsverss. die Zahl $8 \cdot 10^{-7}$, die dem von Kohlrausch u. Heydweiller für W. direkt bestimmten Wert $8{,}5 \cdot 10^{-7}$ nahe ist. Bei Erhitzung mit Salzlsgg. ist die Zunahme des Inversionskoeffizienten um so geringer, je stärker hydrolysiert das Salz ist. (Z. physik. Ch. **41**. 407—26. 18/8. Stockholm. Techn. Hochschule.) Bodländer.

Anorganische Chemie.

Gustav Keppeler, *Anschauungen über den Schwefelsäurekontaktprozeſs.* Vf. ist mit Verss. beschäftigt zur Ermittelung der Eigenschaften, die einen Körper für den Anhydridprozeſs als Kontaktmasse brauchbar machen. Erste Bedingung der Kontaktkörper ist, daſs sie bei derselben Temperatur, bei der sie von der schwefligen Säure reduziert werden, mit groſser Geschwindigkeit durch Einw. von Sauerstoff auf das Reduktionsprod. wieder entstehen. Ferner darf die Kontaktsubstanz u. das aus ihr durch Reduktion mit SO_2 entstandene Prod. bei den durch die anderen Faktoren für den Prozeſs bestimmten Temperaturen kein Sulfat bilden, oder besser die betreffenden Sulfate müssen bei jenen Temperaturen zersetzlich sein. Zur Zers. der Sulfate braucht durchaus nicht bei Temperaturen gearbeitet zu werden, bei denen die Zers. eine vollkommene ist, man kann vielmehr Anhydriddampf über ein Metall ohne Einw. hinwegführen, wenn nur der Partialdruck des Anhydriddampfes ein geringerer ist, als die Zersetzungsspannung des Sulfates bei jener Temperatur. Schlieſslich muſs wegen der Dissociation des Anhydrids die Temperatur unter 500° liegen. (Z. f. angew. Ch. **15**. 809—11. 12/8. Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Inst. der techn. Hochschule. Darmstadt.) Woy.

Ferdinand Roques und **August Gerngroſs**, *Darstellung von Perjodaten.* Die Alkalijodide können in alkal. Lsg. durch einen Überschuſs von Hypochlorit in Perjodate umgewandelt werden. Man bringt 50 g KJ u. 20 g NaOH auf dem Wasserbade mit überschüssigem Natriumhypochlorit zusammen; nach und nach bildet sich ein Absatz von p-Natriumperjodat. (J. Pharm. Chim. [6] **16**. 120—21. 1/8.) Prosk.

Walter Flemming, *Über die Erstarrungsgeschwindigkeit kolloidaler Kieselsäure.* (Vgl. Hardy, Z. physik. Ch. **33**. 385; C. **1900**. II. 4.) Es wurde die Geschwindigkeit gemessen, mit welcher eine durch Vermischen von Wasserglaslsgg. mit Säuren entstandene Lsg. von kolloidaler Kieselsäure erstarrt. Die Geschwindigkeit wurde automatisch gemessen durch Feststellung der Zeit, nach welcher die Lsg. aus einer Kapillare nicht mehr austropfte. Die Resultate wurden bis auf 10°/₀ bei mehrfacher Wiederholung der Verss. wieder erhalten. Die Erstarrungsgeschwindigkeit wird katalytisch hauptsächlich durch Hydroxylionen beschleunigt. Bei Zunahme der Hydr-

oxylkonzentration steigt zuerst die Erstarrungsgeschwindigkeit schnell an, um bei weiterer Vermehrung wieder abzunehmen. Die Wasserstoffionen wirken weit schwächer beschleunigend auf die Erstarrung; eine Umkehr bei weiterer Zunahme der Wasserstoffionen wurde nicht beobachtet. Die Kurven für den Einfluß der Hydroxyl- und der Wasserstoffionen scheinen kontinuierlich ineinander überzugehen. Die Erstarrungsgeschwindigkeit wächst mit zunehmender Konzentration der Kieselsäure, sowie mit Zunahme der Temperatur. Verschiedene Sorten Wasserglas verhalten sich verschieden. Salzsäure bewirkt bei gleichem Titer schnellere Erstarrung als Schwefelsäure. (Z. physik. Ch. **41**. 427—57. 18/8. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) Bodl.

William Campbell, *Struktur der Metalle und binären Legierungen.* (Forts. zu S. 496.) Al, sowie Cu, Pt, Au, Ag zeigen bei geeigneter Kühlung dendritische Struktur; Bi nimmt leicht ausgebildete Krystallformen an. Sn erhält, in eine Steinform gegossen, der langsameren Abkühlung wegen eine andere Struktur als in einer Eisenform. Die einzelnen Krystalle, welche in die Grundmasse eines Metalls eingebettet sind, haben meist verschiedene Orientierung. — Einfluſs der Spannung. Solange die Elastizitätsgrenzen nicht überschritten sind, zeigt sich nach den Unterss. von Ewing u. Rosenhain, Charpy, Roberts-Austen keine Änderung der Mikrostruktur; bei Überschreitung derselben treten verschiedene Linien, bezw. Liniensysteme und feine Risse auf. Hämmern und Walzen bewirkt bei zähen Metallen wie Cu, Fe eine Formänderung der Krystalle oder Körner; bei anderen Metallen erfahren die Körner dabei einen Zerfall in kleinere Partikel. — Einfluſs der Hitze. Längeres Erhitzen bewirkt durchweg eine Beseitigung von Spannungen, sowie meist eine Vergröberung der Struktur und infolge dessen Brüchigkeit. Cu-Folie, die für gewöhnlich sehr feinkörnig ist, erhält durch kurzes Glühen sofort eine grob faserige Struktur, womit eine Abnahme der Elastizität verbunden ist.

Legierungen. Nach Wright können 2 Metalle in geschmolzenem Zustande die Eigenschaft teilweiser Mischbarkeit zeigen, so daſs 2 Schichten von verschiedener Zus. übereinander lagern. Beispiele bilden: Zn u. Pb (die untere Schicht mit 1,3 % Zn, die obere mit 1,57 % Pb), Zn und Bi (14,28 % Zn, bezw. 2,32 % Bi), Al und Pb (0,07 % Al, bezw. 1,91 % Pb), Al und Bi (0,28 % Al, bezw. 2,02 % Bi), Al und Cd (0,22 % Al, bezw. 3,39 % Cd). — Eine ternäre Legierung aus gleichen Teilen Zn, Bi und Sn zeigt lange Dendriten (dem Aussehen nach Zn oder Zn-Sn-Legierung) in einer Grundmasse (wahrscheinlich eutektische Mischung von Bi, Zn, Sn). — Die binären Legierungen teilt Vf. mit Le Chatelier und Charpy in 3 Gruppen: 1. Metallpaare mit einem eutektischen Gemisch (Sn und Zn, Sn und Pb, Sn und Bi, Pb und Sb, Pb und Ag, Zn und Al, Cu und Ag, Cu und Au); 2. solche mit zwei eutektischen Mischungen und einer wohldefinierten Verb. (Cu und Sb, Sn und Ni); endlich 3. solche mit kontinuierlicher Schmelzpunktskurve (isomorphe Mischungen); in Untergruppen werden Fälle untergebracht, wo im eutektischen Punkte nicht mechanische Gemenge, sondern feste Legg. sich ausscheiden (zu 1. Al und Sn, zu 2. Al u. Sb). (Wird fortgesetzt.) (Journ. Franklin Inst. **154**. 131—42. 16/8. 1902. [11/12.* 1901.].) Mittasch.

Hans Lehmann, *Bemerkungen zu meinem Aufsatz: „Photographie der ultraroten Spektren der Erdalkalimetalle“.* (Vgl. S. 334.) Es werden noch Messungen von Kayser und Runge berücksichtigt, die der Vf. übersehen hatte. (Ann. der Physik [4] **9**. 246—47. 12/8. München.) Bodländer.

J. H. van't Hoff, *Über Gips.* Der Vf. giebt einen zusammenfassenden Überblick über seine Unterss. über die B. des Halbhydrats und der verschiedenen Modifikationen des Anhydrits, sowie über die Bedeutung dieser Verhältnisse für Geologie und Technik. (Vgl. Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **6**. 471; C. **1902**. I. 293.)

(IX. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg. [10/5.*]; Z. f. Elektrochemie 8. 575—79. 14/8.) BODLÄNDER.

L. Pissarshewski, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Natriumhypochlorit auf die Oxyde von Thorium, Zirkonium und Cerium.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 483—94. — C. **1902**. II. 335.) LUTZ.

Theodor Döring, *Das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Chlorwasserstoffsäure.* Das nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verf. leicht zugängliche krystallisierte *Chrom* zeichnet sich vor den nach älteren Methoden dargestellten Präparaten durch gröfsere Reinheit aus; es ist in elektrochemischer Hinsicht von W. HITTORF (Z. physik. Ch. **25**. 729; **30**. 481; C. **98**. I. 920. 1162; II. 263; **99**. II. 334), W. OSTWALD (Abh. K. Sächs. Ges. Wiss. **25**. 221; **26**. 27; C. **1900**. II. 935. 1053) und E. BRAUER (Z. physik. Ch. **38**. 441; C. **1901**. II. 969) untersucht worden. Vf. hat das Verhalten des Chroms gegen SS. vom chemischen Standpunkt aus geprüft und teilt die Resultate der Einw. von Salzsäure mit.

I. Die Analyse von drei verschiedenen Chromproben ergab, dafs das Metall immer die Verunreinigungen des Handelsaluminiums (Si, Fe, Mn, S, P) u. manchmal As enthält. Die Resultate der drei Proben, von denen III. einer älteren Darst. entstammte, I. zu den beschriebenen Verss. hauptsächlich verwendet wurde, und II. ein neues, ganz arsenfreies Material bildet, ergaben in %:

	Cr	Fe	Al	Mn	Si	S	As	P	Cr_2O_3
I.	97,41	1,38	0,16	0,03	0,73	0,32	0,11	0,01	0,15
II.	97,95	1,00	0,12	0,14	0,69	0,03	—	0,01	0,06
III.	93,67	1,90	0,21	0,03	0,36	2,59	0,83	0,01	1,20.

Bei der Auflösung des Chroms in Salzsäure hinterbleibt neben etwas Kieselsäure ein wenig unreduziertes Chromoxyd. Zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile wurde das Metall in Königswasser gelöst, der Rückstand mit Kaliumnatriumcarbonat und Soda aufgeschlossen und in den Lsgg. S, Mn, Fe, Al, P und Cr in üblicher Weise bestimmt; As wurde in besonderen Proben durch Auflösen des Metalles in Salzsäure und Oxydation des entweichenden Arsenwasserstoffs bestimmt.

II. Die qualitative Untersuchung der Einw. von Salzsäure auf Chrom wurde mit feinem, gleichförmigem Pulver unternommen. Salzsäure verschiedenster Konzentration (6, 8, 12, 16, 24 und 38%) löst das Metall bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Wasserstoffentwickelung mit Hinterlassung eines minimalen, schaumartigen, grünlichweifsen Rückstandes; der Wasserstoff enthält immer etwas H_2S, SiH_4 und event. AsH_3. Die Stärke der Einw. der S. nimmt mit der Konzentration und der Temperatur zu; sie verläuft am schnellsten bei dem sehr unreinen Metall III. und am langsamsten bei II., wie an besonderen Proben erwiesen wurde, die nach OSTWALD durch Jodjodkaliumlsg. inaktiviert waren. Auffallenderweise erhält man bei der Auflösung bei Zimmertemperatur statt der durch B. von *Chromchlorür*:

$$Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2$$

zu erwartenden blauen Lsg. immer eine smaragdgrüne Fl. (vgl. dagegen HITTORF, a. a. O.), die auf die Entstehung von *Chromchlorid* hindeutet. Dafs diese Erscheinung nicht durch den Einflufs von Luftsauerstoff bewirkt wurde, konnte beim Arbeiten in Abwesenheit von Luft oder in Ggw. von Kohlensäure oder Wasserstoff nachgewiesen werden. Erfolgt die Auflösung aber bei höherer Temperatur, so entsteht zwar zu Anfang eine blaue Lsg., deren Farbe aber beim Fortschreiten der Rk. in blaugrün und schliefslich in grün umschlägt. Dafs das primäre Prod. der Rk. Chromchlorür ist, wies Vf. dadurch nach, dafs eine Probe Chrom nur so lange mit Salzsäure er-

wärmt wurde, bis stürmische Wasserstoffentwickelung eintrat; die abfiltrierte, blaugrüne Lsg. enthielt dann erhebliche Mengen $CrCl_3$ und veränderte sich weder bei 90°, noch beim Aufbewahren wesentlich. Die Umwandlung des Chlorürs in Chlorid muſs durch Zers. von W. oder Salzsäure vor sich gehen; bei dem vorhandenen Überschuſs von HCl ist letzteres wahrscheinlicher. Da diese Zers. aber bei einer klar filtrierten Chlorürlsg. äuſserst langsam verläuft, muſs ihr schneller Verlauf bei der Auflösung von Chrom durch irgend einen Beschleuniger verursacht werden (s. unten). Vf. studierte als Grundlage für die quantitativen Auflösungsverss. das Verhalten reiner Chromchlorürlsgg.

III. **Verhalten reiner Chromchlorürlösungen, insbesondere gegen katalytisch wirksame Körper.** Daſs die Zers. saurer Chromchlorürlsgg. durch Platin in blankem oder fein verteiltem Zustand beschleunigt wird, haben Peters (Z. physik. Ch. **26**. 217; C. **98**. II. 854) und Ostwald (a. a. O.) beobachtet. Vf. studierte das Verhalten neutraler Lsgg. *Wasserfreies Chromchlorür*, $CrCl_2$. Darst. Möglichst reines, im Chlorstrom getrocknetes Chromchlorid wird mit trockenem und sauerstofffreiem Wasserstoff bei etwa 415° reduziert. Das farblose Salz enthält gewöhnlich Spuren von Chromoxyd und Siliciumdioxyd. Es löst sich in luftfreiem W. unter erheblicher Wärmeentwickelung; die himmelblaue Lsg. muſs von einer geringen grünlichen Suspension durch Absitzenlassen geschieden werden. Die klare, blaue Lsg. ist in einer Wasserstoffatmosphäre Tage lang beständig und verändert sich auch nicht beim Zusatz von fein verteiltem Gold- oder Platinmohr, dagegen wird sie durch Zugabe von wenigen Tropfen Gold- oder Platinchlorwasserstoffsäure unter Abscheidung des Edelmetalles und Entwickelung von Wasserstoff zers. Die Unbeständigkeit in diesem Falle erklärt sich durch die Zugabe der sauren Fll., denn mit **Salzsäure angesäuerte** Chromchlorürlsgg. sind viel unbeständiger als neutrale. Die verd. sauren Lsgg. entwickeln schon für sich allein langsam Wasserstoff, in Ggw. von fein verteiltem Gold oder besser Platinmohr werden sie rasch grün unter Entwickelung der von der Gleichung:

$$2CrCl_2 + 2HCl = 2CrCl_3 + H_2$$

geforderten Menge Wasserstoff. Löst man farbloses Chromchlorür in Salzsäure auf, so entsteht zuerst je nach der Menge der S. eine himmelblaue Lsg. oder eine blaue Krystallmasse *(wasserhaltiges saures Chromchlorür)*. Die Farbe schlägt aber unter Wasserstoffentwickelung rasch in grün um, indem die unl. Spuren von Chromoxyd + Siliciumdioxyd als Katalysatoren wirken. Je konzentrierter die Lsgg. sind, um so rascher erfolgt ihre Zers. Lsgg. von Chromchlorür, die aus salzsauren Chloridlsgg. durch überschüssiges Zink hergestellt sind (Loewel, Ann. Chim. Phys. **40**. 42) und daher keine freie S. mehr enthalten, sind beständig und werden auch durch Platinmohr nicht verändert; sowie sie angesäuert werden, spalten sie Wasserstoff ab. Vf. schlieſst hieraus, daſs die Umwandlung des Chromchlorürs in Verbb. des dreiwertigen Chroms nicht wie R. Peters (a. a. O.) u. Berthelot (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 24; C. **98**. II. 409) annehmen, auf eine Wasserzers. zurückzuführen ist, sondern auf eine Zers. der Salzsäure. Vf. erhärtet diese Ansicht dadurch, daſs er nachweist, daſs die Rk.:

$$2CrCl_3 + 2H = 2CrCl_2 + 2HCl$$

reversibel ist, indem violettes Chlorid, das durch Erhitzen mit Wasserstoff reduziert u. farblos wird, bei derselben Temperatur durch Chlorwasserstoff wieder in Chlorid zurückverwandelt wird. Ferner wird wasserfreies Chlorür durch eine gesättigte Lsg. von trockenem Chlorwasserstoff in absol. A. bei Ggw. eines Katalysators rasch unter Entw. von Wasserstoff in Chlorid verwandelt.

IV. **Quantitativ-analytische Untersuchung über die Bildung von Chromchlorid bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chrom in einer**

Wasserstoffatmosphäre. Für die Bestimmung der bei der Auflösung des Metalles in Salzsäure gebildeten Chlorür- und Chloridmengen eignet sich wegen der tiefgrünen Farbe der Lsgg. und ihres Gehaltes an H_2S u. $FeCl_2$ weder die Titration mit Permanganat, noch die auf jodometrischem Wege. Vf. ermittelte das Verhältnis der beiden Chloride durch Bestimmung des bei den Rkk. entwickelten Wasserstoffs unter Berücksichtigung der wegen der Verunreinigungen des Chroms nötigen Korrekturen und unter Annahme, daſs Si, S, P und As in Form ihrer normalen Chromverbb. (Cr_2Si, CrS, Cr_3P_2 und Cr_3As_2) vorhanden seien, welche bei der Auflösung neben flüchtigen Wasserstoffverbb. Haloide des Chroms liefern. Ein Teil des Si bleibt als feste Siliciumverb. zurück. Bei den Verss. wurde zuerst der direkt entwickelte Wasserstoff gemessen, dann Platinmohr hinzugegeben u. durch Messung des hierbei noch abgeschiedenen Wasserstoffs die Menge des bei der Auflösung gebildeten Chlorürs bestimmt. Die Verss. ergaben, daſs bei Zimmertemperatur das Chrom ganz oder fast vollständig in Chlorid übergeht, daſs dagegen bei 100° erhebliche Mengen ursprünglich gebildeten Chlorürs unverändert bleiben; diese Mengen stehen jedoch zu denen des Chlorids in keinem konstanten, oder einigermaſsen einfachen, molekularen Verhältnis. Bei Verwendung konzentrierterer SS. wird mehr Chlorid gebildet als bei verdünnten. Die Reinheit des Metalles beeinfluſst das Verhältnis nicht wesentlich, dagegen verlangsamt sich die Chloridbildung sehr mit abnehmender Konzentration der anfänglich entstehenden Chlorürlsg., wenn also viel verd. S. zur Auflösung genommen wird. Zusatz von Jodkalium wirkt verzögernd, noch mehr der von Kaliumchlorat, da das hierdurch gebildete Chlor das Chrom inaktiviert.

Vf. hat weiterhin versucht, den Katalysator zu entdecken, der die schnelle Zers. von Chlorür in Chlorid bei Zimmertemperatur bewirkt, u. hat ihn gefunden in dem unl. Nd., der bei der Auflösung des Chroms regelmäſsig auftritt. Er weist zuerst nach, daſs auch frisch bereitetes, säurefreies Chlorür, wenn es gelöst u. mit metallischem Chrom und Salzsäure behandelt wird, sich quantitativ in Chlorid umsetzt. Eine Isolierung des grünlichweiſsen Auflösungsrückstandes in trockenem Zustand ohne Veränderung seiner physikalischen Eigenschaften gelang nicht. Der Nd. zeigte aber, abgesehen von dem für die Katalyse nicht in Betracht kommenden, vom Schmelzprozeſs herrührenden Chromoxyd, die Eigenschaften des *Siliciumoxyds*, $Si_2H_2O_3$, er entfärbte Permanganat und löste sich in Ammoniak, Kalilauge und Sodalsg. unter Wasserstoffentwickelung. Vf. hat dieses Oxyd nach Geuther (J. pr. Chem. **95**. 430) hergestellt und nachgewiesen, daſs kleine Mengen davon, in eine salzsaure Lsg. von Chromchlorür eingetragen, dieses unter Wasserstoffentwickelung, wenn auch langsam, in Chlorid überführen. Vielleicht sind in dem grünlichweiſsen Nd. auch noch andere Siliciumoxyde enthalten. Die katalytische Wirkung des Siliciumoxyds, $Si_2H_2O_3$, wird durch Erhitzen der Auflösungsflüssigkeit auf 100° stark gemindert, so daſs bei dieser Temperatur ein Teil des Chlorürs unzers. bleibt. Die Auflösung des aluminothermisch gewonnenen Chroms in Salzsäure ist demnach ein komplexer Vorgang, zuerst findet Auflösung zu Chlorür und nebenher eine mehr oder weniger weitgehende Umwandlung des Chlorürs in Chlorid unter Zers. von Salzsäure und Mitwirkung des Katalysators statt. Ob dieser zweite Vorgang mit den von Ostwald beobachteten periodischen Schwankungen bei der Auflösung des Chroms in Salzsäure in Zusammenhang steht, ist noch genauer festzustellen. (Wird fortgesetzt.) (J. pr. Chem. [2] **66**. 65—103. 21/7. [5/6.] Freiberg. Chem. Lab. der Kgl. Sächs. Bergakademie.) Rassow.

Organische Chemie.

Arthur Glaessner, *Versuche über die Bildung von Formaldehyd aus Methylalkohol unter dem Einfluſs kolloidaler Metalllösungen.* Bredig hat (Z. physik. Ch.

31. 258; C. 1900. I. 323) durch elektrische Zerstäubung von Platindrähten unter W. eine kolloidale Platinlsg. dargestellt, welche deutlich katalytische Wirkungen ausübte. Vf. hat eine derartige Lsg. unter Luftdurchleitung auf Methylalkohol wirken lassen. Es wird, wenn auch in nur geringer Menge, aber deutlich nachweisbar, Formaldehyd gebildet. Diese B. war stärker, als eine in gleicher Weise erhaltene kolloidale Kupferlsg. in Anwendung kam. (Österr. Chemiker-Ztg. 5. 337—38. 1/8. [1/7.] Prag.) WOY.

Max Guthzeit und **Max Engelmann**, *Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung halogensubstituierter Fettsäureester auf die Natriumverbindungen einiger gesättigter und ungesättigter Malonsäureesterderivate.* Während die Einführung des Essigesterrestes beim Propentetracarbonsäureester glatt verläuft, stieß sie beim *Propan-* und *Butanpentacarbonester* auf anscheinend unüberwindliche Schwierigkeiten (GUTHZEIT und JAHN, s. S. 507). Da hier elektrochemische und sterische Hinderungsgründe vorliegen konnten, haben Vff. zuerst die Rk. zwischen *Bromessigester* und *Isakonitsäureester*, $CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, sowie *Monocarboxylglutarsäureester*, $CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, studiert und in beiden Fällen die glatte Einführung des Essigesterrestes konstatiert. Auch die zur Prüfung auf die Wirkung sterischer Hinderungsgründe versuchte Einw. von *Chlormalonsäureester* auf *Dicarboxylglutakonsäureester*, $CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)$, ergab einen normalen Umsetzungsverlauf. Weiterhin gelang jetzt unter bestimmten Bedingungen die Darst. des *Pentanhexacarbonsäureesters*, vom Butenpentacarbonsäureester ausgehend (vgl. die vorige Arbeit), und schließlich auch die direkte Ersetzung der beiden endocarbonidischen Wasserstoffatome des *Dicarboxylglutarsäureesters* durch Essigesterreste, nachdem die Eigenschaften des Pentanhexacarbonesters einmal bekannt waren. Bei der letzteren Rk. bildet sich nebenher in noch unaufgeklärter Weise ω_1-α_2-ω_1'-*Propantetracarbonsäureester*, $CH_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Sodann zeigte sich, daß Dicarboxylglutarsäureester mit Chlormalonsäureester nicht zu reagieren vermag, ziemlich glatt dagegen mit β-Jodpropionsäureester.

Experimenteller Teil. ω_1-α_2-Δ-ω_1'-*Butentetracarbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{24}O_8 = CH_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. aus Isakonitsäureester, alkoh. Natriumäthylat u. Bromessigester im sd. Wasserbad. Ausbeute ca. 70% der Theorie. Farbloses Öl. Kp_{14}. 216—218°. — ω_1-α_1-Δ-ω_1'-*Butentricarbonsäure*, $C_7H_8O_6 = CH_2(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. B. aus ω_1-α_2-Δ-ω_1'-Butentetracarbonsäureester durch sd. 10%ige Salzsäure unter Kohlensäureentwickelung. Ausbeute fast quantitativ. Krystalle aus Ä. oder Aceton-Chlf.; F. 148°. In W. und Aceton ll., in Ä., Bzl., Chlf. wl. Die Lsg. des Ammonsalzes giebt mit Ag-, Pb- u. Cu-Salzlsgg. unl. Ndd. — *Monocarboxylglutarsäureester*, $C_{12}H_{20}O_6$. Darst. aus Isakonitsäureester durch Zinkstaub und Eg. (vgl. GUTHZEIT und LASKA, J. pr. Chem. [2] 58. 431; C. 99. I. 186). Öl. Kp_{12}. 161°. — ω_1-α_2-ω_1'-*Butantetracarbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{26}O_8 = CH_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. in ziemlich heftiger Rk. aus Monocarboxylglutarsäureester, alkoh. Natriumäthylat und Bromessigester. Ausbeute ca. 60% der Theorie. Farblose Fl.; Kp_{15}. 200—205°. — ω_1-α_1-ω_1'-*Butantricarbonsäure*, $C_7H_{10}O_6 = CH_2(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. aus ω_1-α_2-ω_1'-Butantetracarbonsäureester durch sd. 10%ige Salzsäure. Krystalle; F. 118—120°. In Aceton ll., in Ä. und Chlf. swl. Die Ammoniumsalzlsg. giebt unl. Ndd. mit Cu-, Fe-, Ag- und Pb-Salzlsgg.

Der aus Natriumdicarboxylglutakonsäureester und Chlormalonsäureester nach der Gleichung:

$$C(CO_2\cdot C_2H_5)[:C(ONa)(O\cdot C_2H_5)]\cdot CH:C(CO_2C_2H_5)_2 + Cl\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 = NaCl + CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$$

entstehende ω_2-α_2-Δ-ω_2'-*Butenhexacarbonsäureäthylester* konnte nicht als solcher isoliert

werden, weil das ölige Prod. der Einw. von trockenem Natriumdicarboxylglutakonsäureester auf Chlormalonester bei 160° bei der Vakuumdest. gegen 230° sich stark zers. Die Existenz jenes Esters wurde jedoch dadurch erwiesen, daſs das Öl bei der Verseifung mit sd. Salzsäure die oben beschriebene ω_1-α_1-Δ-ω_1'-Butentricarbonsäure vom F. 148° liefert. — *Butenpentacarbonsäureäthylester*, $C_{19}H_{28}O_{10}$ (s. S. 508). Darst. Natriumdicarboxylglutakonsäureester wird mit überschüssigem Bromessigsäureester auf 150° erhitzt. Kp_{12}. 223—224° ohne jede Zers. Liefert mit sd. Salzsäure verseift *Butentricarbonsäure* vom F. 148°. Durch Zinkstaub und Eg. erhält man *Butenpentacarbonsäureester*, $C_{19}H_{30}O_{10}$, dickflüssiges Öl, Kp_{12}. 218—220°. — ω_1-α_2-α_2'-ω_1'-*Pentanhexacarbonsäureäthylester*, $C_{23}H_{36}O_{12} = CH_2[C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. B. aus Butanpentacarbonsäureester u. Bromessigester durch sd. alkoh. Natriumäthylat. Der bei der Vakuumdest. des Rohprod. im Kolben hinterbleibende Rückstand erstarrt allmählich und dient zum Impfen der bei 230—240° destillierenden, öligen Fraktion. Schöne, perlmutterglänzende Blättchen aus Lg. F. 62°. Mol.-Gew. ber. 504, gef. in sd. Ä. 488 u. 511. In Ä., Chlf., Bzl. ll., in A. u. Lg. wl. — ω_1-α_1-α_1'-ω_1'-*Pentantetracarbonsäure (Methylendibernsteinsäure)*, $C_9H_{12}O_8 = CH_2[CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO_2H]_2$. B. aus Pentanhexacarbonsäureester durch sd. 15%ig. Salzsäure. Krystalle aus W. F. 214—216° unter Zers. In Ä., Bzl., Chlf. fast unl., in k. W. und Aceton zwl. Die Ammonsalzlsg. giebt Ndd. mit $AgNO_3$, $CuSO_4$ u. $Pb(CO_2CH_3)_2$, mit Zn- u. Ba-Salzen erst beim Kochen. $Ag_4 \cdot C_9H_8O_8$; weiſser Nd. — Nachdem die Eigenschaften des Pentanhexacarbonesters bekannt waren, gelang seine Darst. auch aus Dicarboxylglutarsäureester nach dem Schema:

$$\begin{gathered} CNa(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CNa(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + 2\,BrCH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = \\ 2\,NaBr + CH_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5. \end{gathered}$$

Für diese Rk. wurde Dicarboxylglutarsäureester nach GUTHZEIT und DRESSEL (LIEBIG's Ann. **256**. 174) aus Methylenjodid und Natriummalonsäureester bereitet, weil der nach KNOEVENAGEL mittels Formaldehyd gewonnene Ester weniger rein ist. Die Umwandlung in Pentanhexacarbonester verläuft verhältnismäſsig am glattesten, wenn man das Gemisch von alkoh. Natriumäthylat und Dicarboxylglutarsäureester mit Eiskochsalzmischung abkühlt, den Bromessigester allmählich zugiebt u. die Lsg. sehr langsam auf Zimmertemperatur sich erwärmen läſst; schlieſslich wird bis zur Neutralität gekocht und das ölige Prod. im Vakuum rektifiziert. Die Fraktion vom Kp_{12}. 225—250° erstarrt in Berührung mit krystallinischem Pentanhexacarbonsäureester und zeigt alle Rkk. desselben. Da die Ausbeute im besten Falle nur 20% beträgt, wurden die Nebenprodd. untersucht. Unter diesen fanden sich nicht die nach der Gleichung:

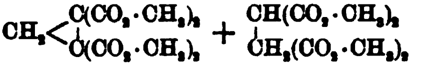
$$\begin{gathered} NaC(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CNa(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + BrCH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = \\ 2\,NaBr + CH_2 < \begin{array}{l} C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} \end{gathered}$$

erwarteten Ester der Trimethylentetracarbonsäure u. Bernsteinsäure, sondern in den zwischen 190 und 200° sd. Anteilen ω-α_2-ω_1'-*Propentetracarbonsäureäthylester (Isoallylentetracarbonsäureester)*, $C_{15}H_{24}O_8 = CH_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{12}. 195—200° (vgl. C. BISCHOFF, LIEBIG's Ann. **214**. 61). Liefert bei der Verseifung *Tricarballylsäure*, $CH_2(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, vom F. 158—159°. — Auch bei Verwendung des reinsten Dicarboxylglutarsäureesters (durch Reduktion von Dicarboxylglutakonsäureester gewonnen) wurde dasselbe Nebenprod. beobachtet. Um das Auftreten des ω-α_2-ω'-Propantetracarbonsäureesters zu erklären, muſs man annehmen, daſs das Molekül des ω_2-ω_2'-Propantetracarbonsäureesters oder des daraus entstehenden Pentanhexacarbonesters gespalten wird und aus den Spaltungsstücken (Malonester oder Äthantricarbonester) sich mit Natriumäthylat und Bromessigester

der fragliche Ester bildet. Eine direkte Bestätigung dieser Hypothese konnte vorläufig nicht gebracht werden.

Bei der Rk. zwischen *Dicarboxylglutarsäuremethylester* (F. 48—48,5°) u. Monochlormalonsäuremethylester (Kp. 208—210°) mit Natriummethylat in sd. Holzgeist fand kein Eintritt der Malonsäureesterreste statt, sondern nach dem Schema:

$$CNa(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CNa(CO_2CH_3)_2 + 2\,ClCH(CO_2 \cdot CH_3) + 2\,NaCl +$$

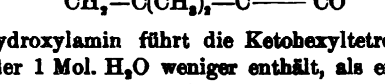
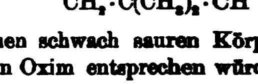


die B. von *Trimethylentetracarbonsäuremethylester* (F. 73°, in Ä. ll.) und *Äthantetracarbonsäuremethylester* (F. 137—138°; in Ä. wl.). — *ω_1-β_2-β_2'-ω_1-Heptanhexacarbonsäuremethylester*, $C_{19}H_{28}O_{12} = CH_2(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. aus Dicarboxylglutarsäuremethylester und β-Jodpropionsäuremethylester durch sd. alkoh. Natriumäthylat. Ausbeute 10% der Theorie. Kleine, gut ausgebildete Krystalle aus Ä. F. 87°. Mol. ber. 448, gef. in sd. Ä. 451.

Von den Nebenprodd., die bei der Darst. des *Dicarboxylglutarsäureesters* aus Malonsäureester und Formaldehyd nach Knoevenagel entstehen, isolierten Vff. aus der Fraktion Kp_{14}. 230—250° des Rohprod. den *ω_2-β_2-ω_2'-Pentanhexacarbonsäureäthylester*, $C_{23}H_{36}O_{12} = C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2[CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. Ausbeute 10 g aus 64 g Malonsäureester. Wird in Spuren auch bei der Darst. des Dicarboxylglutarsäureesters mit Methylenjodid erhalten. Aufserordentlich feine Nädelchen aus A. von 80%. F. 53—54°. Dieselbe Verb. und Polymerisationsprodd. des Malonesters beobachteten F. Bottomley u. W. H. Perkin jun. (J. Chem. Soc. London **77**. 294; C. **1900**. I. 802). — *ω_2-β_2-ω_2'-Pentanhexacarbonsäurehexamid*, $C_{11}H_{18}O_6N_6 = C(CONH_2)_2[CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2]_2$. B. aus dem Ester durch bei 0° gesättigtes, alkoh. Ammoniak. Krystalle; sintern bei 210°, schm. bei 230—235°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Die zur Rk. mit Halogenessigsäureestern gebrachten Natriumverbb. der Malonsäureesterderivate: 1. Dicarboxylglutakonsäureester, 2. Monocarboxylglutakonsäureester, 3. Butanpentacarbonsäureester, 4. Monocarboxylglutarsäureester, 5. Dicarboxylglutarsäureester enthalten entsprechend der Abnahme ihrer elektronegativen Natur das Metall mit abnehmender Festigkeit gebunden und setzen sich daher mit Bromessigester (leichter als mit Chloressigester) in derselben Reihenfolge immer weniger glatt um. Die Nebenrkk. überwiegen bei der Dinatriumverb. des nur noch sehr schwach negativen Dicarboxylglutarsäureesters natürlich am meisten. (Wird fortgesetzt.) (J. pr. Chem. [2] **66**. 104—29. 21/6. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) Rassow.

Ludwig Wolff, *Kondensationsprodukte der Tetronsäure.* (Zweite Abhandlung.) Über die Wanderung von Methylgruppen in Benzol- und Pyridinderivaten. Wie bereits mitgeteilt (Liebig's Ann. **315**. 145; C. **1901**. I. 726), vereinigt sich Tetronsäure mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren in k. wss. Lsg. zu Bistetronsäuren, während Mesityloxyd durch einfache Addition die einbasische Ketohexyltetronsäure, $C_{10}H_{14}O_4$ (I.), liefert. Diese S. giebt ein neutrales Monobenzoylderivat und setzt sich mit HCl zu einer phenolartigen Verb., wahrscheinlich Methylgem-dimethyldihydrobrenzkatechin (II.) um.

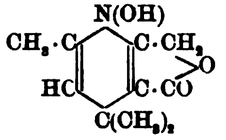
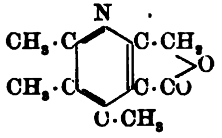
I.  II. 

Hydroxylamin führt die Ketohexyltetronsäure in einen schwach sauren Körper über, der 1 Mol. H_2O weniger enthält, als einem normalen Oxim entsprechen würde; dieses Pseudoxim, dem Formel III. zukommt, verliert unter dem Einflusse kalter

HCl W. und geht, während ein CH_3 der gem-Dimethylgruppe an das benachbarte C-Atom wandert, in eine tertiäre Base, $C_{10}H_{11}O_2N$, das Trimethylchinolid (IV.), über. Aus dem Jodmethylat dieser Base entsteht durch Einw. von Ag_2O, K_2CO_3 oder NaOH zunächst die stark alkalisch reagierende echte Ammoniumbase, die sich aber langsam bei 0°, rasch bei Zimmertemperatur in eine neutrale isomere Verb., wahrscheinlich also eine Carbinolbase, umlagert; letztere regeneriert mit Säuren die Salze der ursprünglichen Ammoniumbase.

Die Oxime des Methyl- und Dimethylhexenons verhalten sich, wie Verss. ergaben, völlig verschieden vom Pseudoxim der Ketohexyltetronsäure; sie spalten zwar auch beim Erhitzen mit HCl 1 Mol. H_2O ab, aber unter B. primärer Basen. So liefern Methyl- und Dimethylhexenonoxim m-Toluidin, bezw. s-Xylidin, während Isoacetophoronoxim unter Verschiebung eines CH_3 der gem-Dimethylgruppe in Trimethylamidobenzol übergeht. Einfach ungesättigte cyklische Oxime scheinen daher, mit Ausnahme derjenigen mit ungesättigter Seitenkette, ziemlich allgemein in primäre aromatische Basen überzugehen.

Die durch Vereinigung von Aceton mit Propylidenbistetronsäure entstehende Acetonylpropylidenbistetronsäure (LIEBIG's Ann. **315**. 165; C. **1901**. I. 727) ist eine einbasische S.; sie giebt ein neutrales Monobenzoylderivat und ein anscheinend normales Oxim, zeigt also ein Verhalten, das sich nur nach der schon früher aufgestellten Formel VIII. erklären läfst. Ohne Schwierigkeit läfst sich auch aus dieser Formel die Spaltung des Oxims in das Pseudoxim, $C_{10}H_{13}O_3N$, u. Tetronsäure deuten.

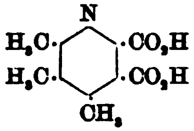
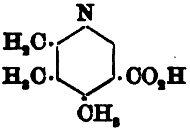
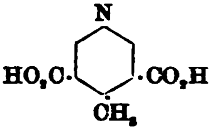
III.  IV. 

Die Acetonylpropylidenbistetronsäure geht unter verschiedenen Bedingungen in die schon beschriebene Dimethyldihydrophtalidtetronsäure (C. **1901**. I. 730) über; letztere verliert beim Behandeln mit rauchender H_2SO_4 sehr leicht zwei H-Atome, eine Rk., welche mit einer Verschiebung der zweiten gem-Dimethylgruppe an das orthoständige C-Atom verbunden ist. Die so entstehende Dimethylphtalidtetronsäure (IX.) verhält sich analog den α-Alkyltetronsäuren und wird durch h. konz. KOH in Dimethylphtalidessigsäure (XI.) (und Glykolsäure?) gespalten.

Experimenteller Teil von **L. Wolff**, **Max Gabler** und **Fritz Heyl**. Versuche mit Ketohexyltetronsäure. I. *Monobenzoylderivat*, $C_{10}H_{13}O\cdot COC_6H_5$. B. beim Schütteln einer Lsg. der S. in kohlensaurem Alkali mit Benzoylchlorid; Prismen (aus Chlf. + Lg.), F. 96°. Giebt keine $FeCl_3$-Rk. — *Methyl-gem-dimethyldihydrobrenzkatechin*, $C_9H_{14}O_2$ (II.). B. aus Ketohexyltetronsäure beim Erhitzen mit der zehnfachen Menge 10%iger HCl auf 120°; weifse Nadeln (aus h. verd. A.), F. 91 bis 92°, die leicht sublimieren und mit Wasserdampf flüchtig sind. Giebt dunkelviolette $FeCl_3$-Rk.; reagiert mit NH_2OH unter B. eines Dioxims (?), $C_9H_{16}O_2N_2$, Nädelchen (aus h. verd. A.), F. 166° (Gasentw.). — *Pseudoxim der Ketohexyltetronsäure, Methyl-gem-dimethyl-N-hydroxydihydrochinolid*, $C_{10}H_{13}O_3N$ (III.). B. aus Ketohexyltetronsäure und salzsaurem NH_2OH in w. wss. Lsg., sowie (neben Tetronsäure) beim Kochen des Oxims der Acetonylpropylidenbistetronsäure mit Eg.; Täfelchen (aus viel sd. A. u. Aceton), zers. sich gegen 210°, rasch erhitzt bei 212—216° (Gasentw.). Geht beim Kochen mit verd. HCl oder H_2SO_4 oder beim Behandeln mit k. konz. HCl in *Trimethylchinolid* (Base $C_{10}H_{11}O_2N$; LIEBIG's Ann. **315**. 170; C. **1901**. I. 730) (IV.), Nadeln, F. 152°, über. . Pikrat, gelbe Nadeln (aus h. A.), die bei 160° sintern und bei 169° schm.; Chlorhydrat, Prismen, zers. sich gegen 220°, zwl. in A.; Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{11}O_2N\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, gelbrote Prismen, die durch k.

W. schon teilweise zers. werden. Beim Erwärmen mit NaOH oder Barytwasser geht die Base leicht in die entsprechende *Oxysäure*, $C_{10}H_{13}O_3N$, über, farblose Prismen, F. 169°, die beim Kochen mit verd. HCl oder mit W. wieder die Base liefert. — *Jodmethylat des Trimethylchinolids*, $C_{10}H_{11}O_2N \cdot CH_3J + H_2O$. Gelbe Prismen (aus h. W.), F. 116—120°, bei höherer Temperatur in seine Komponenten zerfallend. Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{14}O_2NCl)_2PtCl_4$, Prismen oder kreuzförmig angeordnete Gebilde (aus h. HCl), F. 235° (Gasentw.). Über Verhalten des Jodmethylats gegen Ag_2O u. s. w. s. oben. — *Pseudoammoniumbase*, $C_{11}H_{15}O_3N + 3H_2O$. Farblose, an der Luft sehr langsam verwitternde, monokline Tafeln (aus h. W.), F. (wasserfrei) 259° (Gasentw.; bei 230° Gelbfärbung).

Trimethylchinolinsäure, $C_{10}H_{11}O_4N + H_2O$ (V.). B. Man wandelt Trimethylchinolid durch Erwärmen mit Alkali in die Oxysäure um und oxydiert diese bei gewöhnlicher Temperatur mit 10%iger $KMnO_4$-Lsg.; wasserhelle Prismen oder Säulen (aus sd. W. oder A.), schm. bei 194—195° (CO_2-Entw.), wird dann fest und schmilzt abermals gegen 250°. Wird in konz. wss. Lsg. durch Mohr'sches Salz **nicht** gefärbt. — *3,4,5-Trimethylnikotinsäure*, $C_9H_{11}O_2N$ (VI.). Entsteht beim Schmelzen der

V. 
VI. 
VII. 

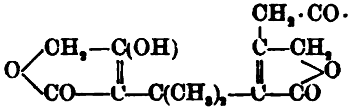
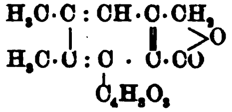
Trimethylchinolinsäure, besser aber durch Erhitzen dieser Säure mit der zehnfachen Menge W. auf 160—170°; Prismen (aus W. + A.), F. 257° (Gasentw.). — Durch Oxydation mittels $KMnO_4$ bei Wasserbadwärme liefert das zuvor in die Oxycarbonsäure übergeführte Trimethylchinolid die bereits bekannte (Hantzsch, Liebig's Ann. 215. 52) *3,5-Dimethylpyridintricarbonsäure (Lutidintricarbonsäure)*, $C_{10}H_9O_6N + 2H_2O$, F. 218° (Gasentw.). Aus dieser entsteht beim Erhitzen mit W. auf 170° die ebenfalls schon beschriebene *3,5-Dimethylpyridin-2,4-dicarbonsäure*, $C_9H_9O_4N + 2H_2O$, die wasserfrei sich bei 260° (Gasentw.) zers. u. bei der Dest. CO_2 u. *α,γ-Dimethylpyridin* liefert.

Oxydiert man das Trimethylchinolid mit größeren Mengen $KMnO_4$, so entsteht neben wenig *Pyridinpentacarbonsäure* die bekannte *γ-Pikolintetracarbonsäure*, $C_{10}H_7O_8N + 2H_2O$, die beim Erhitzen mit Eg. auf 130° unter Abgabe von CO_2 *3-Methylpyridin-2,4-dicarbonsäure*, $C_8H_7O_4N$ (VII.), zu Warzen vereinigte Nädelchen (aus sd. W.), F., rasch erhitzt, 282—284° (Gasentw.), liefert. Bei gleicher Behandlung erhält man aus der Pyridinpentacarbonsäure *β-Carbocinchomeronsäure*, $C_8H_5O_6N + 3H_2O$.

Überführung von Cyklohexenonoximen in Amidobenzole. Das aus Acetessigester und Mesityloxyd darstellbare Isoacetophoron ist gleich dem Präparate aus Aceton ein Gemisch zweier Methyl-gem-dimethylcyklohexenone, denn es entstehen auch aus ihm die beiden *Isoacetophoronoxime* vom F. 76° u. 101°. Erwärmt man das Gemisch der Oxime mit der 15-fachen Menge 20%iger HCl auf 170°, so läßt sich aus dem Reaktionsprod. *Trimethylamidobenzol*, $C_6H_2(CH_3)_3^{3,4,5}NH_2^{1}$, F. 79 bis 80°, isolieren. Bei gleicher Behandlung liefert *Dimethylhexenonoxim*, F. 68—74°, *s-Xylidin* oder, wenn man an Stelle von HCl Acetylchlorid oder Acetanhydrid verwendet, dessen Acetylverb., F. 138—139°. — *Methylcyklohexenonoxim* ist gleichfalls ein Gemisch Isomerer, da sich aus ihm ein hochschmelzendes Oxim vom F. 88° erhalten läßt, während der größte Teil bei 60—70° schm.; beim Kochen mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid erhält man aus ihm *Acetyl-m-toluidin*.

Versuche mit Dimethyldihydrophtalidtetronsäure. *Dimethylphtalidtetronsäure* (IX.), $C_{14}H_{12}O_5$. B. aus Dimethyldihydrophtalidtetronsäure und 10 Tln.

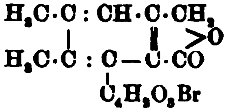
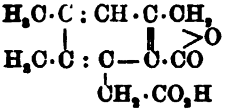
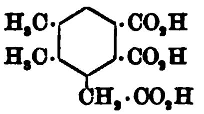
rauchender H_2SO_4 (1—2°/₀ Anhydridgehalt) bei Wasserbadwärme, Nädelchen (aus viel sd. A. oder W.), F. 289° (Gasentw.). Giebt kirschrote $FeCl_3$-Rk. — *Dimethylphtalidbromtetronsäure* (X.). B. durch Einw. von Brom auf Dimethylphtalidtetron-

VIII.  IX. 

säure in Chlf. bei Ggw. von etwas W.; aus Dimethyldihydrophtalidtetronsäure und Brom nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{14}O_6 + 4Br = C_{14}H_{11}O_6Br + 3HBr.$$

Farblose Prismen oder Tafeln (aus Chlf. + Lg.), F. 178—179° (Zers.); geht beim Kochen mit verd. HCl oder (langsamer) mit A. wieder in Dimethylphtalidtetronsäure über. — *Dimethylphtalidessigsäure*, $C_{12}H_{12}O_4$ (XI.). B. beim Kochen von Dimethylphtalidtetronsäure mit konz. KOH; weiße Nadeln (aus h., verd. A.), F. 212—214°. — *Dimethylhomophtalcarbonsäure*, $C_{12}H_{12}O_6 + 2H_2O$ (XII.). B. Man wandelt Dimethyl-

X.  XI.  XII. 

phtalidessigsäure durch Kochen mit Lauge in die Oxysäure um und oxydiert diese bei gewöhnlicher Temperatur mit $KMnO_4$-Lsg.; Prismen (aus wenig h. W.), F. (wasserfrei) 221°. Silbersalz, $Ag_3 \cdot C_{12}H_{10}O_6$, weißer, flockiger Nd. — *Benzolpentacarbonsäure*, $C_{11}H_6O_{10} + 5H_2O$. B. analog derjenigen der Dimethylhomophtalcarbonsäure, jedoch oxydiert man mit größeren Mengen $KMnO_4$ bei Wasserbadwärme; strahlenförmig angeordnete Nadeln (aus wenig h. W.), F. (wasserfrei) 238°. Kaliumsalz (dreifach saures), $K_2C_{11}H_4O_{10} + 4H_2O$, Tafeln (aus wenig h. W.); (vierfach saures), $K \cdot C_{11}H_5O_{10}$ (+ 2½ oder $3H_2O$), seideglänzende Nadeln (aus h. W.). Beim Erhitzen auf 240° geht die Benzolpentacarbonsäure in das Dianhydrid über, und dieses spaltet bei 270 bis 300° CO_2 ab unter B. von Pyromellithsäureanhydrid.

Erhitzt man Dimethyldihydrophtalidtetronsäure mit 20°/₀iger HCl auf 170°, so scheint Aufspaltung des Tetronsäureringes stattzufinden, und unter Abgabe von CO_2 bildet sich alsdann eine *Verbindung* $C_{13}H_{14}O_3$, weiße Nadeln oder Prismen (aus h., verd. A.), F. 139°, die ein gut krystallisiertes Oxim, F. 172°, liefert. (LIEBIG's Ann. **322**. 351—91. 24/6. [18/4.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) HELLE.

Eduard Lippmann u. **Isidor Pollak**, *Zur Erkennung aromatischer Kohlenwasserstoffe.* Viele aromatische KW-stoffe zeigen, in H_2SO_4 suspendiert und unter Kühlung mit einigen Tropfen Benzalchlorid versetzt, charakteristische Färbungen. Vff. stellen die bei 16 verschiedenen KW-stoffen beobachteten Färbungen in einer Tabelle zusammen. (Monatshefte f. Chemie **23**. 670—71. 31/7. [15/5.*] Wien. III. Chem. Univ.-Lab. von E. LIPPMANN.) HENLE.

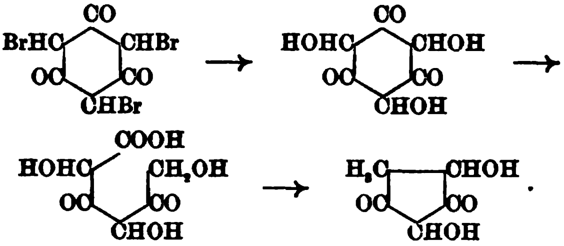
Eduard Lippmann u. **Isidor Pollak**, *Einwirkung von Chlorschwefel auf Benzol.* Erwärmt man Benzol des Handels mit 15°/₀ Chlorschwefel 192 Stunden auf dem Wasserbade, destilliert darauf mit Wasserdampf, wäscht mit verd. Alkalilauge und trocknet mit $CaCl_2$, so erhält man vollkommen thiophenfreies Benzol, welches mit Isatin und H_2SO_4 keine Indopheninrk. zeigt; vermutlich entsteht gleichzeitig ein Halogenderivat des Thiophens. — Thiophenfreies Benzol zeigt sich gegen Chlorschwefel indifferent. (Monatshefte f. Chemie **23**. 669. 31/7. [15/5.*] Wien. III. Chem. Univ.-Lab. von E. LIPPMANN.) HENLE.

J. Herzig und **K. Eisenstein**, *Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. V. Abhandlung. Über den Stellungsnachweis der Mono- und Dialkyläther des Methylphloroglucins.* Die Frage, ob die bei der direkten Ätherifizierung des Methylphloroglucins entstehenden Mono- und Dialkyläther Para- und Orthopara-, oder aber Ortho- und Diorthoverbb. darstellen, ist bisher nicht mit Sicherheit entschieden, wenngleich bereits die Unterss. von Konya (Monatshefte f. Chemie **21**. 422; C. **1900**. II. 475) es wahrscheinlich gemacht haben, dafs die Methoxylgruppe des durch CH_3OH und HCl gebildeten Monoäthers die Parastellung zur Methylgruppe einnimmt. Um einen einwandfreien Beweis für die Orthoparastellung in den Diäthern zu erbringen, haben die Vff. den Monomethyläther des Methylphloroglucins äthyliert und sodann den Monoäthyläther methyliert; im Fall der Orthoparastellung mufsten zwei voneinander verschiedene Verbb. resultieren, im Fall der Diorthostellung konnte nur ein Diäther entstehen. Die Unters. ergab, dafs in der That zwei verschiedene Methyläthyläther sich bilden; hiermit ist die Orthoparastellung der Dialkyläther und damit auch die Parastellung in den Monoäthern erwiesen.

1-Methyl-4-äthylphlorotriol, $C_6H_2^{3,5}(OH)_2^{2,6}(CH_3)^1(OC_2H_5)^4$ (bezgl. der Nomenklatur vgl. Herzig und Wenzel, Monatshefte f. Chemie **23**. 116; C. **1902**. I. 1101), entsteht, wenn man Methylphloroglucin in 6—10 Tln. A. löst und unter Eiskühlung HCl einleitet; farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 136—137°, Kp_{13}. 195—200°, ll. in A., Ä. — *1-Methyl-4-äthyl-2,6-diacetylphlorotriol*, $C_6H_2^{3,5}(OCOCH_3)_2^{2,6}(CH_3)^1(OC_2H_5)^4$, farblose Blättchen (aus A.), F. 91°. — Da die bei der Behandlung der Methylphloroglucinmonoäther mit Methyl-, bezw. Äthylalkohol und HCl resultierenden Diäther sich wegen zu geringen Krystallisationsvermögens als ungeeignet zu einem Vergleich in bezug auf Isomerie bezw. Identität erwiesen, so wurden sie in ihre Brom- und Bromacetylderivate verwandelt, gleichzeitig wurden die noch unbekannten Bromsubstitutionsprodd. der Monoäther dargestellt. — *1-Methyl-4-äthyl-3,5-dibromphlorotriol*, $C_6Br_2^{3,5}(OH)_2^{2,6}(CH_3)^1(OC_2H_5)^4$, aus 2 g Methylphloroglucinmonoäthyläther und 4 g Br in Eg.; Krystalle (aus PAe.), F. 115°. — *1,4-Dimethyl-3,5-dibromphlorotriol*, $C_6Br_2^{3,5}(OH)_2^{2,6}(CH_3)^1(OCH_3)^4$, aus 1,5 g Monomethyläther und 4 g Br in Eg.; Krystallnadeln (aus PAe.), F. 114°, ll. in A. und Bzl. — *1,2-Dimethyl-4-äthyl-3,5-dibromphlorotriol*, $C_6Br_2^{3,5}(OH)^6(CH_3)^1(OCH_3)^2(OC_2H_5)^4$, aus 1 Mol. des bei der Methylierung des 1-Methyl-4-äthylphlorotriols durch CH_3OH und HCl entstehenden, durch Dest. im Vakuum gereinigten 2-Methyl-4-äthyldiäthers und 2 Mol. Br in Eg.; farblose Krystalle (aus verd. A.), F. 72—74°, ll. in A. und Bzl. — *1,2-Dimethyl-4-äthyl-6-acetyl-3,5-dibromphlorotriol*, $C_6Br_2^{3,5}(OCOCH_3)^6(CH_3)^1(OCH_3)^2(OC_2H_5)^4$, trikline (v. Lang) Krystalle (aus A.), F. 77—78°. — *1,4-Dimethyl-2-äthyl-3,5-dibromphlorotriol*, $C_6Br_2^{3,5}(OH)^6(CH_3)^1(OCH_3)^4(OC_2H_5)^2$, aus 6 g des bei der Äthylierung des 1,4-Dimethylphlorotriols mittels A. und HCl resultierenden 4-Methyl-2-äthyldiäthers und 14 g Br in Eg., farblose Nadeln (aus Eg. durch Wasser fällbar), F. 84—86°. — *1,4-Dimethyl-2-äthyl-6-acetyl-3,5-dibromphlorotriol*, $C_6Br_2^{3,5}(OCOCH_3)^6(CH_3)^1(OCH_3)^4 \cdot (OC_2H_5)^2$, monokline (v. Lang) Krystalle (aus A.), a : b : c = 0,8107 : 1 : 0,3916, ac = 100° 14′; F. 99—101°. (Monatshefte f. Chemie **23**. 563—72. 31/7. [13/3.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) Henle.

J. Herzig u. **H. Kaserer**, *Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine. III. Abhandlung. Über die Zersetzung des Tribromphloroglucins.* Wie frühere Unterss. von Herzig (Monatshefte f. Chemie **6**. 886; C. **86**. 148) ergeben haben, erleidet das Tribromphloroglucin beim Erwärmen mit Alkalien eine in der vollständigen Abspaltung des Br als KBr, bezw. NaBr sich äufsernde Zers. Zur Aufklärung dieser Rk. haben die Vff. die bei der Einw. von Kali auf Tribromphloroglucin sich vollziehende Umwandlung quantitativ verfolgt; es ergab sich, dafs das Tribromphloroglucin nur 1 Mol. CO_2 abspaltet, und dafs 4—5 Mol. KOH in Rk. treten, also 1 bis

2 Mol. mehr, als dem abgespaltenen Br entspricht. Die Zers. mit Barytwasser ergab ähnliche Resultate; aus den beim Kochen mit $Ba(OH)_2$ resultierenden Zersetzungsprodukten konnte ferner ein Ba-Salz isoliert werden, das mit dem von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2792; C. **88**. 969) dargestellten Ba-Salz des *Dioxydiketopentamethylens*, $Ba \cdot C_5H_4O_4 + {}^1/_2 H_2O$, identisch zu sein scheint. Das Salz ist unl. in A., wl. in k. W., zwl. in w. W.; seine Entstehung läßt sich, wenn man das Tribromphloroglucin als 1,3,5-Tribromphlorotrion auffaßt, durch die Annahme erklären, daß zunächst die drei Br-Atome durch Hydroxyl ersetzt werden, daß sodann unter Anlagerung von H_2O eine Ketogruppe sich in die Carboxylgruppe verwandelt, und daß der hierbei entstehende Körper unter Abspaltung von CO_2 und H_2O sich zum fünfgliederigen Ring schließt:

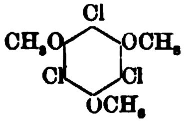
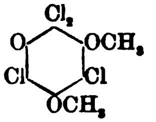
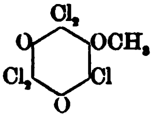


Durch Na-Amalgam wird Tribromphloroglucin lediglich zu Phloroglucin reduziert. (Monatshefte f. Chemie **23**. 573—81. 31/7. [13/3.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.)

HENLE.

H. Kaserer, *Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine.* IV. Abhandlung. *Über Chlorderivate der Phloroglucinäther.* Durch die Verss. von HERZIG u. POLLAK (Monatshefte f. Chemie **6**. 886; C. **86**. 148) ist nachgewiesen, daß die in der Enolform fixierten Bromderivate des Phloroglucins gegen KOH beständig sind, während Bromderivate, welche der Ketonform entsprechen, unter Abspaltung von Br zers. werden; die Darst. von Bromderivaten, die teils von der Enolform, teils von der Ketonform sich ableiten, ist bisher nicht gelungen. Vf. hat die entsprechenden Chlorderivate der Phloroglucinmethyläther dargestellt und dieselben bezüglich ihres Verhaltens gegen verd. Alkalien geprüft; es hat sich gezeigt, daß das Trimethyltrichlorphlorotriol (I.), analog dem Verhalten der entsprechenden Bromverb., gegen Alkalien beständig ist, während sich bei den gemischten Typen (II. und III.) eine Gesetzmäßigkeit nicht beobachten ließ. Im Gegensatz zu den teilweise oder vollkommen sekundären Bromderivaten, deren Br durch Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat unter B. tertiärer Acetylprodd. eliminiert wird, werden die chlorierten Äther des Phloroglucins von Essigsäureanhydrid und Na-Acetat nicht angegriffen.

Das durch Chlorieren des aus Cotorückständen gewonnenen Phloroglucintrimethyläthers in CCl_4-Lsg. dargestellte, bereits von BARTOLOTTI (Gaz. chim. ital. **27**. I. 289; C. **97**. I. 856) beschriebene *2,4,6-Trimethyl-1,3,5-trichlorphlorotriol* (I.) läßt sich weder acetylieren, noch reduzieren, gegen H_2O u. Alkalien ist es auch beim Kochen beständig. — Zur Darst. von *Tetrachlorphloroglucindimethyläther* (II.) l. man *Phloro-*

I.  II.  III. 

glucindimethyläther in der zehnfachen Menge CCl_4 u. leitet in die durch eine Kältemischung gekühlte Lsg. einen lebhaften Cl-Strom ein; das Chlorprodukt bildet hellgelbe, durchsichtige, rhombische (v. LANG) Krystalle (aus Bzl.), a:b:c = 1:0,8456:

0,5692, F. 115—117°, ll. in Bzl. und CCl_4, zwl. in Lg.; es zeigt einen an Campher erinnernden, widerlich stechenden Geruch. Mit Alkalien liefert es komplizierte Zersetzungsprodd.; durch Na-Acetat und Essigsäureanhydrid wird es nicht verändert; durch $SnCl_2$ wird es zu *2,4-Dimethyl-1,3,5-trichlorphlorotriol*, $C_6Cl_3^{1,3,5}(OCH_3)_2^{2,4}(OH)^6$, reduziert, Krystalle (aus h. Bzl.) von schwachem Phenolgeruch, F. 93—95°. Der Körper ist l. in Alkalien, spaltet aber auch bei andauerndem Erhitzen mit Lauge kein Cl ab; mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid liefert er ein Acetylderivat, Schuppen vom F. 58—59°, ll. in Bzl. und Ligroin. — *Phloroglucinmonomethyläther*, welcher als Nebenprod. bei der Darst. des Dimethyläthers gewonnen wurde, liefert beim Chlorieren in CCl_4-Lsg. *Pentachlorphloroglucinmethyläther* (III.), gelbliches Prod. vom F. 72—74°, ll. in CCl_4 und Bzl., wl. in k. Lg. Gegen Essigsäureanhydrid und Na-Acetat ist dasselbe beständig; beim Kochen mit Kali scheint es vier Chloratome abzuspalten. (Monatshefte f. Chemie **23**. 582—88. 31/7. [13/3.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Lodovico Beccari, *Über die Hydramide und über ihre Reaktionen mit dem Cyanessigester.* Die Hydramide, auf deren Geschichte Vf. näher eingeht, entstehen aus aromatischen Aldehyden durch Einw. von NH_3 allgemein nach dem Schema:

$$3R \cdot CH:O + 2NH_3 = (R \cdot CH:)_3N_2 + H_2O.$$

Sie können danach als *tertiäre Amine der Äthylidenreihe* betrachtet werden, *Hydrobenzamid* z. B. als *Tribenzylidendiamin*. Aliphatische Aldehyde geben mit NH_3 meist Additionsprodd. der Zus. $R \cdot CH(OH)NH_2$, die vielleicht auch als Zwischenprodd. bei der B. der aromatischen Hydramide anzunehmen sind, sich aber sofort unter H_2O-Verlust weiter kondensieren. Andererseits hat man auch aliphatische Hydramide, wie z. B. das Hydracetamid (Triäthylidendiamin), $(CH_3CH)_3N_2$, erhalten können. Die Einw. von Cyanessigester auf Hydramide, die vielleicht bei den Rkk. von GUARESCHI eine Rolle spielen, verläuft in der Kälte, vergleichbar der Hydrolyse derselben durch verd. SS. in NH_3 und die entsprechenden Aldehyde, gemäß dem allgemeinen Schema:

$$(R'':N)_2R'' + 3H_2C(CN)CO_2C_2H_5 = 2NH_3 + 3R'':C(CN)CO_2C_2H_5,$$

d. h. es entstehen unter Abspaltung des N der Hydramide Kondensationsprodukte der diesen entsprechenden Aldehyde mit Cyanessigester. Bei Anwendung geringerer Mengen des letzteren wird unter Umständen nur ein Teil des N der Hydramide abgespalten, so liefert z. B. *Hydrobenzamid* (1 Mol.) mit 2 Mol. Cyanessigester die *Verbindung* $C_{31}H_{29}N_3O_4$ (Formel I.) und analog *Anishydramid* die *Verbindung* $C_{34}H_{35}N_3O_7$ (II.):

I. $C_6H_5CH<^{N:CHC_6H_5}_{C(CN)CO_2C_2H_5}$; $C_6H_5CH<CH(CN)CO_2C_2H_5$

II. $C_6H_4(OCH_3)CH<^{N:HC(H_3CO)C_6H_4}_{C(CN)CO_2C_2H_5}$; $C_6H_4(OCH_3)CH<CH(CN)CO_2C_2H_5$

Diese beiden Verbb. entstehen aber nicht, wenn man in denselben Mengenverhältnissen in verschlossenen Gefäßen Cyanessigester mit Anishydramid in alkoh. Lsg., bezw. mit Hydrobenzamid in Benzollsg. bei Ggw. von titrierter H_2SO_4 erhitzt. Im ersteren Falle ließ sich dann neben *Anisaldehyd p-Methoxyphenyl-α-cyanakrylsäureester*, lange Nadeln, F. 86°, nachweisen, im letzteren Falle *Benzaldehyd* und *Phenyl-α-cyanakrylsäureester*, F. 51°. Mit der für die Verb. $C_{31}H_{29}N_3O_4$ angenommenen Konstitution steht im Einklang, daß dieselbe kein Acetylderivat liefert, vielmehr bei Einw. von Acetanhydrid sich in Benzaldehyd und Phenyl-*α*-cyanakrylsäureester spaltet. Dieser letztgenannte Ester entsteht auch beim Erhitzen von überschüssigem Cyanessigester mit der in starkem A. gelösten Verb. $C_{31}H_{29}N_3O_4$ am Rückflußkühler, ferner aus derselben bei stärkerem Erhitzen mit Jodäthyl u. A., bezw. in geringerer Ausbeute mit A. allein.

Experimenteller Teil. I. Hydrobenzamid und Cyanessigester. a) Zu einer Mischung von 5 g fein gepulvertem Hydrobenzamid mit 50 g 95%ig. A. fügt man vorsichtig unter Schütteln in etwa 2 Stdn. eine Lsg. von 3—8 g Cyanessigester (2 Mol.) in wenigen ccm 95%ig. A. hinzu (Ausbeute an Rohprod. etwa 5 g). Aus Bzl., besonders auf Zusatz von A., farblose, glänzende, prismatische Krystalle der auch durch die Molekulargewichtsbestimmung kontrollierten Zus. $C_{31}H_{29}N_3O_4$, die zwei Oxäthylgruppen enthielten, F. 197° unter Zers., unl. in W., Alkalien u. verd. SS., l. in A., weniger l. in Ä., sll. in Bzl. Beim vorsichtigen Schmelzen bis gegen etwa 200° liefsen sich neben NH_3 Benzaldehyd und β-Phenyl-α-cyanakrylsäureester, $C_6H_5CH : C(CN)COOC_2H_5$, nachweisen, während beim längeren Kochen von 2 g der Verb. mit 25 ccm 54%iger H_2SO_4 in theoretischer Menge Benzaldehyd, NH_3, CO_2 und höchstwahrscheinlich A. und Essigsäure als Spaltungsprodd. auftreten. — b) 6 g fein gepulvertes Hydrobenzamid in etwa 80 g A. von 90° werden direkt mit 9 g Cyanessigester (4 Mol.) unter Schütteln versetzt (Ausbeute an Rohprod. 8,3 g). Aus A. weifse, dünne, glänzende Nadeln, F. 168°, identisch mit dem CARRICK'schen Körper $C_{22}H_{19}N_3O_3$ (vergl. GUARESCHI, Atti R. Accad. Torino **34**; C. **99**. II. 119 und BERTINI, Gaz. chim. ital. **31**. I. 265; C. **1901**. I. 1271) und liefs sich in demselben nach ZEISEL die Ggw. einer Oxäthylgruppe nachweisen.

II. Anishydramid (p-Oxmethylbenzhydramid, Tri-p-methoxybenzylidendiamin) und Cyanessigester. a) Aus 3 g Anishydramid (1 Mol.) und 1,8 g des Esters (2 Mol.) in alkoh. Lsg. entsteht in einer Ausbeute an Rohprod. von 2,8 g, ganz analog wie beim Hydrobenzamid, eine *Verbindung* der Zus. $C_{34}H_{35}N_3O_7$, aus A. Krystalle, F. 174° unter Zers. und NH_3-Entw., unl. in W., zl. in A., Ä., ll. in Bzl. — b) Weit rascher als unter a) verläuft die Einwirkung von 6 g Hydramid (1 Mol.) in 30 ccm 90°ig. A. auf 7,95 g Ester (4 Mol.), wobei aber nicht eine der CARRICK'schen analoge Verb. entsteht. Vielmehr führt die Rk. sogleich nach dem oben angegebenen allgemeinen Schema zu dem bereits von BECHERT (J. pr. Chem. [2] **50**. 1) beschriebenen *p-Methoxyphenyl α-cyanakrylsäureester*, $C_6H_4(OCH_3)CH : C(CN)CO_2C_2H_5$, F. 85° (Ausbeute 90% der Theorie). Die B. dieses Kondensationsprod. von Anisaldehyd und Cyanessigester in der Kälte, bei der alle die in dieser Arbeit beschriebenen Rkk. vorgenommen wurden, ist um so bemerkenswerter, als die direkte Kondensation des Aldehyds mit dem Ester, selbst unter Anwendung von Kondensationsmitteln sowie höherer Temperatur, bisher nicht gelang.

III. Furfuramid (Furfurhydramid, Trifurfurylidendiamin) und Cyanessigester. Die Rk. führte immer, auch bei Anwendung von nur 2 Mol. des Esters, zu dem bereits von BECHERT (l. c.) beschriebenen *Furfur-α-cyanakrylsäureester*, $C_4H_3O \cdot CH : C(CN)CO_2C_2H_5$, F. 94° (Ausbeute 69% bei 2 Mol. Ester, bezw. 84% der Theorie bei 4 Mol.).

IV. Salicylhydramid (o-Oxybenzhydramid) und Cyanessigester. Auch in diesem Falle entsteht vorwiegend der durch BECHERT bereits bekannte *o-Oxybenzaldicyanessigsäureester*, $C_6H_4(OH) \cdot CH[CH(CN)CO_2C_2H_5]_2$, F. 140°. Die Natur eines zweiten, in geringen Mengen auftretenden Reaktionsprod. liefs sich bisher nicht feststellen. (Estr. aus Atti R. Accad. Torino **37**. 29/12.* [Dezember] 1901. Turin. Chem. pharmazeut. u. toxikolog. Univ.-Lab.; Sep. 32 SS.) ROTH.

P. Friedländer und **P. Cohn**, *Über o,p-Dinitrobenzaldehyd.* (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. s. C. **1902**. I. 1101.) Nachtrag: *o,p-Dinitrobenzylchlorid*, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}(CH_2Cl)^1$, krystallisiert im rhombischen System, a : b : c = 0,6577 : 1 : 0,6212; es ist in den meisten Lösungsmitteln l., aber wl. in Lg., unl. in W. — *o,p-Dinitrobenzylanilin* bildet orangerote Krystalle (aus Bzl.) vom F. 132°; sein salzsaures Salz krystallisiert aus verd. HCl oder aus mit HCl versetztem A. in fast farblosen Blättchen oder Nadeln, die durch reines W. dissociiert werden; das Pt-Doppelsalz

ist ll. in W. — *Dinitrobenzyl-p-toluidin*, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}(CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)^1$, ist swl. in A. und krystallisiert daraus in roten Nadeln; *Dinitrobenzyl-α-naphtylamin*, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}(CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7)^1$, bildet dunkelrote Schüppchen (aus Eg.). — *Dinitrobenzylanilin-p-sulfosäure*, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}(CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H)^1$, bildet gelbbraune Nadeln (aus A.), zl. in W., schwerer l. in A.; die Alkalisalze sind sll. in W., das Ba-Salz bildet goldgelbe, in W. zl. Nadeln, das Ag-Salz gelblichweiße, in W. wl. Krystalle. — *o,p-Dinitrobenzylacetat*, durch 6-stündiges Kochen von 50 g Dinitrobenzylchlorid mit 20 g Na-Acetat und 20 ccm Eg. in 150 ccm CH_3OH zu erhalten, bildet lichtgelbe, monokline Tafeln (aus CH_3OH), a : b : c = 0,9701 : 1 : 0,8367, ac = 93° 47'; es ist ll. in A., Eg., unl. in Lg. — *o,p-Dinitrobenzylalkohol* krystallisiert aus W. in citronengelben Nadeln und ist ll. in A., Eg., unl. in Lg. — Direktes Nitrieren von *p-Nitrobenzylalkohol* mit Salpeterschwefelsäure liefert *p-Nitrobenzylnitrat*, $C_6H_4(NO_2)^4(CH_2O \cdot NO_2)^1$, gelbliche Nadeln vom F. 68—69°; der B. dieses Körpers geht die eines schwefelsauren Esters des p-Nitrobenzylalkohols voran.

o,p-Dinitrobenzaldehyd wird am zweckmäßigsten durch Kochen von Dinitrobenzylanilin-p-sulfosäure mit $Na_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 auf dem Wasserbade dargestellt; hierbei entsteht zunächst Dinitrobenzylidenanilin-p-sulfosäure, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}(CH : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H)^1$, die sich aber sofort in Sulfanilsäure u. o,p-Dinitrobenzaldehyd spaltet. Letzterer bildet lichtgelbe, rhombische Tafeln (aus Bzl. + Lg.), a : b : c = 0,4841 : 1 : 0,2543; er ist wl. in W. und Lg., ll. in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln und mit Wasserdampf kaum flüchtig. — Phenylhydrazon: rotbraune Nadeln (aus Xylol), F. 227—228°, swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Dinitrobenzylidenanilin*, orangegelbe Nadeln (aus Eg.), ist ll. in Bzl. und Eg., zwl. in A.; *Dinitrobenzyliden-p-toluidin*, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}(CH : NC_6H_4CH_3)^1$, bildet gelbe Nadeln (aus Eg.); *Dinitrobenzyliden-α-naphtylamin*, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}(CH : NC_{10}H_7)^1$, orangerote Nadeln, wl. in A. und Eg. — *o,p-Dinitrobenzaldoxim*, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}(CH : NOH)^1$, ist ll. in Bzl. mit grünlicher Farbe und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; sein Benzoylderivat, $C_6H_3(NO_2)_2CH : NOCOC_6H_5$, krystallisiert aus Eg. in schwach gelblich gefärbten Nadeln und ist ll. in Bzl., swl. in h. A. — *o,p-Dinitrobenzonitril* bildet schwach braungelb gefärbte, rhombische Tafeln (aus A.), es ist ll. in A., Ä., unl. in Lg. — *o,p-Dinitrobenzamid*, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}(CONH_2)^1$, bildet schwach grünlich gefärbte Nadeln (aus h. W.) vom F. 203—204°; durch HNO_2 wird es in o,p-Dinitrobenzoësäure übergeführt. — *o-Nitroso-p-nitrobenzoësäure*, $C_6H_3(NO_2)^4(NO)^2(CO_2H)^1$, läßt sich aus Essigester umkrystallisieren und bildet schwach grünlichgelb gefärbte Blättchen, die von den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit grasgrüner Farbe aufgenommen werden; ihr beim Schütteln der alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat resultierender Methylester bildet gelbe Nadeln (aus verd. Eg.), die bei 137—138° zu einer grünen Fl. schmelzen. (Monatshefte f. Chemie **23**. 543—62. 31/7. [6/3.*] Wien. Chem. Lab. des k. k. technol. Gewerbemuseums.) Henle.

P. Friedländer und **R. Fritsch**, *Über o,p-Dinitrozimmtsäure*. Wie frühere Unterss. (Friedländer, Liebig's Ann. **229**. 203; C. **85**. 727) ergaben, führt die Einw. von HNO_3 auf o-, m- oder p-Nitrozimmtsäure zwar zur B. von Dinitrozimmtsäuren, doch tritt die zweite Nitrogruppe nicht in den Benzolkern ein, sondern sie ersetzt vielmehr ein H-Atom der ungesättigten Seitenkette, so daß auf diesem Wege zweifach im Kern nitrierte Zimmtsäuren nicht zu gewinnen sind. Dagegen gelingt die Synthese der *o,p-Dinitrozimmtsäure*, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}CH : CHCO_2H$, leicht durch Kondensation von *o,p-Dinitrobenzaldehyd* (vgl. vorst. Ref.) mit Na-Acetat nach der Perkin'schen Rk.; sie bildet hellgelbe Nadeln (aus W. oder Toluol), F. 179°; ll. in h. W., h. Bzl., A. — Na-Salz, bräunliche Krystalle, ll. in W., fast unl. in NaCl-Lsg. Auch das K- und NH_4-Salz sind ll. — Ba-Salz, $Ba(C_9H_5O_6N_2)_2$, gelbliche Nadeln, zll. in W. — Ag-Salz, $Ag \cdot C_9H_5O_6N_2$, gelbliche Nadeln (aus h. W.), wl. in W. — Zn-Salz,

in W. ll. Nadeln. — Das Pb-, Fe-, Mn- und Co-Salz stellen amorphe, unl. Ndd. dar. Sämtliche Salze verpuffen beim Erhitzen in trockenem Zustande. — *Äthylester*, $C_6H_3(NO_2)_2{}^{2,4}CH : CHCO_2C_2H_5$, gelbliche Nadeln (aus verd. A.), F. 94°, unl. in W., ll. in A., Bzl. — Wird feingepulverte o,p-Dinitrozimmtsäure mehrere Tage im Exsikkator Bromdämpfen ausgesetzt, so resultiert *Dibrom-o,p-dinitrozimmtsäure*, $C_6H_3(NO_2)_2{}^{2,4}CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$, gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 212°, ll. in A., Eg.; das Prod. wird schon durch h. W. angegriffen und durch Zusatz von etwas NaOH zu seiner alkoh. Lsg. sofort unter Abspaltung von NaBr zers. — Durch Salpeterschwefelsäure wird o,p-Dinitrozimmtsäure in der Kälte nicht verändert. — Die Reindarst. einer Diamidozimmtsäure durch Reduktion der Dinitrozimmtsäure mit $FeSO_4$ in alkal. Lsg. gelang nicht; Reduktion mit Sn u. HCl führt zu einer Verb. $C_9H_8ON_2$, die vermutlich als *Amidocarbostyril*, $H_2N^4\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH:CH\\ N:C(OH)\end{matrix}$, aufzufassen ist, farblose, sich allmählich rötlich färbende Nadeln (aus W. oder verd. A.), F. oberhalb 250°, ll. in A., h. W., wl. in k. W. Die Verb. liefert mit SS. gut krystallisierende Salze, während sie sich mit Basen nicht zu verbinden vermag; ihre weitere Unters. steht noch aus.

Erwärmt man gleiche Teile Dinitrobenzaldehyd und Malonsäure mit dem halben Gewichtsteile Eg. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade, so erfolgt Kondensation unter B. von *Dinitrobenzalmalonsäure*, $C_6H_3(NO_2)_2{}^{2,4}\cdot CH : C(CO_2H)_2 + H_2O$, fast farblose Krystalle (aus W.), F. 49°, ll. in W. und den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beim Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 wird die S. wasserfrei und schm. dann bei 167°; durch Erhitzen auf 150° wird sie unter Abspaltung von CO_2 in Dinitrozimmtsäure übergeführt. — Ba-Salz, $Ba\cdot C_{10}H_4O_8N_2 + H_2O$, fast farblose Nadeln, swl. in W., bleibt beim Erwärmen auf 110° unverändert und giebt sein Krystallwasser erst bei 140° ab. — Ag-Salz, gelblichweiße, wl. Nadeln. — Der *Diäthylester der Dinitrobenzalmalonsäure*, $C_6H_3(NO_2)_2{}^{2,4}\cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$, läßt sich durch Kondensation von Dinitrobenzaldehyd mit Malonsäureester unter Zusatz von Piperidin gewinnen; er bildet farblose Nadeln (aus Bzl.) vom F. 97°. (Monatshefte für Chemie **23**. 534 bis 542. 31/7. [6/3.*] Wien. Chem. Lab. d. k. k. technol. Gewerbemuseums.) HENLE.

P. Friedländer u. **L. Silberstern**, *Über Oxyderivate des Naphtochinons.* (Kurzes Ref. nach Z. f. Farben- u. Textilchemie s. C. **1902**. I. 934.) Von Monooxynaphtochinonen sind bisher lediglich das β-Oxy-α-naphtochinon, $C_{10}H_5O_2{}^{1,4}(OH)^2$, und das Juglon, $C_{10}H_5O_2{}^{1,4}(OH)^8$, von Dioxynaphtochinonen das Naphtazarin, $C_{10}H_4O_2{}^{1,4}(OH)_2{}^{5,8}$, und das Isonaphtazarin, $C_{10}H_4O_2{}^{1,4}(OH)_2{}^{2,3}$, bekannt. Zur Gewinnung dieser und weiterer Oxynaphtochinone kann man vorteilhaft kombinationsfähige Dioxynaphtaline oder Amidonaphtole verwenden: durch Reduktion von p- oder o-Azoderivaten dieser Verbindungen gelangt man zu den entsprechenden Amidodioxynaphtalinen, bezw. Diamidonaphtolen, die unter der Einw. saurer Oxydationsmittel in Oxynaphtochinone übergehen. Auf diesem Wege haben die Vff. eine neue Synthese des Juglons, des Naphtazarins und des Isonaphtazarins ausgeführt; aus Trioxynaphtalin wurde ferner, wie schon (l. c.) mitgeteilt wurde, ein neues isomeres Naphtazarin, das 2,3-Dioxy-5,8-naphtochinon, dargestellt.

Ausgangsprodukt für die Synthese des Juglons war das nach den Angaben der Badischen Anilin- und Sodafabrik (DRP. 55404; C. **91**. I. 984) dargestellte *1,8-Amidonaphtol*, $C_{10}H_6(OH)^8(NH_2)^1$, weiße Nadeln (aus Bzl. durch Lg. gefällt), die sich an der Luft grau färben, F. 94—97° unter Schwärzung. — Sulfat, $(C_{10}H_9ON)_2\cdot H_2SO_4$, wl. Krystalle aus h. W. — Chlorhydrat, $C_{10}H_9ON\cdot HCl$, farblose Krystalle, wl. in konz. HCl. — Beim Erhitzen des Chlorhydrats mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat resultiert eine Monoacetylverb., $C_{10}H_6(OH)NHCOCH_3$, farblose Krystalle (aus h. W.), F. 138°, l. in Alkalien. — Mit 1 Mol. diazotierter Sulfanilsäure liefert

das 1,8-Amidonaphtol einen granatroten Azofarbstoff, dessen durch Zn-Staub u. HCl zu gewinnendes Reduktionsprod. durch $FeCl_3$ zu *Juglon* oxydiert wird. — Kombiniert man 1,8-Amidonaphtol oder auch *1,8-Diamidonaphtalin*, bezw. *1,8-Dioxynaphtalin* mit 2 Mol. diazotierter Sulfanilsäure und reduziert, so erhält man durch Oxydation der resultierenden Lsg., die sich schon an der Luft rasch vollzieht, *Naphtazarin*.

Zur näheren Charakterisierung des *2,3-Dioxynaphtalins* wurden dessen Methyl- und Äthyläther dargestellt, erstere mit Hilfe von Dimethylsulfat, letztere mittels Jodäthyl. — *Monomethyl-2,3-dioxynaphtalin*, $C_{10}H_6(OH)^2(OCH_3)^3$, farblose Nadeln von guajakolähnlichem Geruch, F. 108°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Dimethyl-2,3-dioxynaphtalin*, $C_{10}H_6(OCH_3)_2^{2,3}$, farblose Nadeln von neroliähnlichem Geruch, F. 115—116°. — *Monoäthyl-2,3-dioxynaphtalin*, $C_{10}H_6(OH)^2(OC_2H_5)^3$, F. 109 bis 110°. — *Diäthyl-2,3-dioxynaphtalin*, $C_{10}H_6(OC_2H_5)_2^{2,3}$, F. 96—97°. — Durch Kombination von 2,3-Dioxynaphtalin mit 1 Mol. Diazobenzolchlorid in schwach essigsaurer Lsg. erhält man *Benzolazodioxynaphtalin*, $C_6H_5N:NC_{10}H_5(OH)_2$, metallisch glänzende Nadeln (aus A.), unl. in W.; die gelbbraune alkal. Lsg. schlägt durch SS. in ein gelbliches Rot um. — Zur Darst. von Amidodioxynaphtalin kombiniert man das Dioxynaphtalin zweckmäfsig mit 1 Mol. diazotierter Sulfanilsäure und reduziert mit $SnCl_2$ und HCl; *1-Amido-2,3-dioxynaphtalin*, $C_{10}H_5(NH_2)^1\cdot(OH)_2^{2,3}$, krystallisiert aus h. W. in weifsen Kryställchen, die sich in Alkalien und SS. lösen und bei ca. 230° unter Dunkelfärbung zersetzen. — Chlorhydrat, farblose Nadeln, ll. in W. — Verss., die Amidogruppe durch Hydroxyl zu ersetzen, waren erfolglos; Oxydation des Amidodioxynaphtalins mit $FeCl_3$ führt zu der schon l. c. erwähnten *Verbindung* $C_{20}H_{10}O_7$ (?), gelbrote Blättchen (aus A. oder Essigester), fast unl. in W.; die Verb. zers. sich bei ca. 250°, löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe u. entspricht vielleicht der Formel $[C_{10}H_4O_2^{1,2}(OH)^3]_2O^4$; das einfache *β*-Oxy-*β*-naphtochinon, $C_{10}H_6O_3$, liegt jedenfalls nicht vor. — Kombiniert man 2,3-Dioxynaphtalin in sodaalkal. Lsg. mit 2 Mol. diazotierter Sulfanilsäure und reduziert den gebildeten Disazofarbstoff mit $SnCl_2$ und HCl, so erhält man *1,4-Diamido-2,3-dioxynaphtalin*, $C_{10}H_4(NH_2)_2^{1,4}(OH)_2^{2,3}$, l. in Alkalien u. SS. — Sulfat, $C_{10}H_{10}O_2N_2\cdot H_2SO_4$, fast farblose Blättchen. — Erwärmt man die wss. Lsg. des Sulfats an der Luft, so färbt sie sich intensiv blau und scheidet einen azurblauen, aufserordentlich beständigen Nd. ab. — Durch $FeCl_3$ wird das Diamidodioxynaphtalin zu *Isonaphtazarin* oxydiert.

Das Ausgangsmaterial für die Darst. des 2,3-Dioxy-5,8-naphtochinons bildete die von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning (DRP. 22038; C. 83. 735) beschriebene *β-Naphtol-3,6,8-trisulfosäure*. Unterwirft man diese Verb. der Natronschmelze, so erhält man zunächst ein Gemisch zweier Dioxynaphtalindisulfosäuren, deren eine mit Formaldehyd und HCl einen dunkelblauen Nd. abscheidet, während die zweite durch diese Reagenzien nicht verändert wird; vermutlich ist estere als *2,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure*, $C_{10}H_4(OH)_2^{2,8}(SO_3H)_2^{3,6}$, letztere als *2,3-Dioxynaphtalin-6,8-disulfosäure*, $C_{10}H_4(OH)_2^{2,3}(SO_3H)_2^{6,8}$, anzusprechen. — Na-Salz der 2,8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure, $Na_2\cdot C_{10}H_6O_8S_2$, silberweifse, nierenförmige Drusen (aus W.), wl. in NaCl-Lsg. — Ba-Salz der 2,3-Dioxynaphtalin-6,8-disulfosäure, $Ba\cdot C_{10}H_6O_8S_2$, weifse Nadeln (aus W.), wl. in W. — Setzt man die Natronschmelze der *β*-Naphtoltrisulfosäure längere Zeit fort, so wird eine zweite Sulfogruppe durch OH ersetzt, und es resultiert als einheitliches Prod. *2,3,8-Trioxynaphtalin-6-sulfosäure*, $C_{10}H_4(OH)_3^{2,3,8}(SO_3H)^6$. — Na-Salz, bräunlich gefärbte Nadeln (aus h. W.), zwl. in k. W. — Ba-Salz, $Ba(C_{10}H_7O_6S)_2$, silberglänzende Blättchen, wl. in W. — Durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 im Autoklaven wird die Trioxynaphtalinsulfosäure, wie bereits von L. Cassella & Co. (Patentbl. **21**. 957; C. **1900**. II. 650) angegeben, in *2,3,8-Trioxynaphtalin*, $C_{10}H_5(OH)_3^{2,3,8}$, verwandelt, gelbliche Nadeln (aus sd. Xylol), F. 175°, ll. in W., A., Ä., fast unl. in Lg. — Triacetylderivat, $C_{10}H_5(OCOCH_3)_3$,

grünliche Krystalle (aus verd. A.), F. 143—144°, ll. in A., Bzl., wl. in W., Ä. — Mit Dimethylsulfat reagiert das Trioxynaphtalin unter B. von *Trimethoxynaphtalin*, $C_{10}H_5(OCH_3)_3^{2,3,8}$, Prismen (aus Lg.) vom F. 127—128°, die beim Erwärmen einen an Nelken und Thymol erinnernden Geruch zeigen. — Über die Umwandlung des 2,3,8-Trioxynaphtalins in 2,3-Dioxy-5,8-naphtochinon ist schon berichtet worden. (Monatshefte f. Chemie **23**. 513—33. 31/7. [6/3.*] Wien. Chem. Lab. d. k. k. technol. Gewerbemuseums.) HENLE.

Eduard Lippmann u. **Isidor Pollak**, *Über Dibenzylanthracen*. Versetzt man 50 g *Anthracen*, das in der 20-fachen Menge CS_2 gel. ist, mit 75 g Benzylchlorid u. erwärmt unter Zusatz von 1 g Zinkstaub bis zum Aufhören der HCl-Entw. (ca. 200 Stdn.) auf dem Wasserbade, so resultiert *Dibenzylanthracen*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_7H_7)}{C(C_7H_7)}>C_6H_4$, weißlichgelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 239—240°, D^{16}. 1,0787, wl. in Bzl., CS_2, Ä., unl. in A., Lg. Durch CrO_3 wird dieser KW-stoff zu Anthrachinon und Benzoësäure oxydiert; in CS_2-Lsg. mit 1 Mol. Br behandelt liefert er *Monobromdibenzylanthracen*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_7H_7)}{C(CHBr\cdot C_6H_5)}>C_6H_4$, gelbe Blättchen (aus CS_2), F. 187° unter Zers., ll. in Bzl., CS_2, wl. in Ä. Gegen chemische Agenzien ist die Bromverb. sehr unbeständig, auch beim Erhitzen auf 160° tritt HBr-Abspaltung ein. — Durch ca. 10-stündiges Kochen mit viel Wasser bei Ggw. von K_2CO_3 wird die Bromverb. in *Monobenzylphenylanthracarbinol*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_7H_7)}{C(CHOH\cdot C_6H_5)}>C_6H_4$, übergeführt, gelbliche Krystalle (aus Ä.), F. 225—226°, ll. in Ä., Bzl., wl. in A. Auch durch Kochen mit Eisessig wird das Bromid in Monobenzylphenylanthracarbinol umgewandelt. — Löst man das Bromprod. in Bzl. und erwärmt mit etwas Alkohol, so erhält man den *Äthyläther des Monobenzylphenylanthracarbinols*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_7H_7)}{C(CHOC_2H_5)(C_6H_5)}>C_6H_4$, weiße Blättchen (aus Bzl. und A.), deren Bzl.-Lsg. stark fluoresziert, F. 218°. (Monatshefte f. Chemie **23**. 672—79. 31/7. [15/5.*] Wien. III. Chem. Univ.-Lab. von E. LIPPMANN.) HENLE.

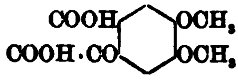
Max Bamberger und **Anton Landsiedl**, *Beiträge zur Chemie des Hopfens*. Zur Darst. der *α-Hopfenbittersäure* (HAYDUCK, Wchschr. Brauerei **5**. 937; C. **88**. 120; **89**. I. 20; C. J. LINTNER u. BUNGENER. Z. ges. Brauw. **14**. 357; C. **91**. II. 710) benutzen Vff. auf einem grobmaschigen Sieb zerriebene Hopfendolden, welche mit PAe. (Kp. 50°) bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert werden. Der mit Natriumdicarbonatlsg. ausgeschüttelte Auszug giebt an diese eine durch S. ausscheidbare gelbe M. ab, welche in Ä. gel. wurde. Aus dem Rückstand der äth. Lsg. gewinnt man mittels A. eine goldgelbe Lsg. von saurer Rk., die sich mit Fe_2Cl_6 intensiv lilarot färbt und mit Bleizucker- oder Kupferacetatlsg. Fällungen liefert. Der mit warm gesättigter, alkoh. Bleizuckerlsg. erhaltene gelbe Nd. wird mit A. und W. gewaschen, mit Ä. extrahiert und aus Eg. und Aceton oder A. umkrystallisiert. Das so gewonnene Bleisalz der *α-Hopfenbittersäure* besteht aus goldgelben, verfilzten Nädelchen, erleidet am Licht u. an der Luft Zers. und enthält 36,9—37,3% Pb. — Die aus demselben durch H_2SO_4 und Ä. gewonnene S. stellt eine bernsteingelbe, krystallinische M. vor, F. (unkorr.) 56°, u. ist in fast allen Lösungsmitteln ll. Die aus PAe. auskrystallisierte S. besteht aus Rhomboëderchen. Das Cu-Salz ist in A. l. Die NH_3-Lsg. der S. giebt mit wss. Lsgg. von $BaCl_2$ u. $CaCl_2$ flockige, zu schmierigen Klumpen sich zusammenballende, gelbe Ndd. Die durch Liegen an der Luft oxydierte S. liefert mit $FeCl_3$ eine gelbbraune Färbung. Aus den Analysen der S. und ihres Bleisalzes, sowie den Bestimmungen des Mol.-Gew. ergeben sich für die

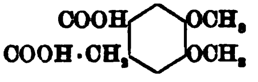
α-Hopfenbittersäure als wahrscheinliche Formeln $C_{20}H_{28}O_5$ und $C_{30}H_{30}O_5$. — In der alkoh. Mutterlauge vom Bleizuckernd. wurde auf Zusatz von W. u. Bleizucker eine Fällung erhalten, die mit Weingeist und W. gewaschen, im Vakuum getrocknet und in Ä. gelöst wurde. In der äth. Lsg. befand sich eine Bleiverbindung von der Zus. $(C_{27}H_{37}O_7)_2Pb_2O$; die Elementaranalyse der freien S. ergab für die Formel $C_{27}H_{38}O_7$ stimmende Werte (vgl. VLAANDEREN und GRESHOFF, Jahresber. Chem. **1858**. 448; Diss. Jena 1887). Die alkoh. Lsg. der Substanz reagiert sauer, schmeckt intensiv bitter, giebt mit Fe_2Cl_6 eine intensiv gelbbraune Färbung u. mit Kupferacetat einen hellgelblichgrünen Nd. (Z. ges. Brauw. **25**. 461—64. Lab. allgem. Chem. k. k. techn. Hochsch. Wien.) PROSKAUER.

W. H. Perkin jun., *Brasilin und Hämatoxylin. Teil IV. Über Dimethoxycarboxybenzoylameisensäure, Brasilinsäure etc.* (Kurze Reff. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **99**. I. 750; **1900**. I. 298; **1902**. II. 216.) (Vergl. ferner J. Chem. Soc. London **79**. 1397; **81**. 221. 236; C. **1902**. I. 203. 816.) Vf. legt zunächst dar, daſs die von KOSTANECKI und LAMPE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1667; C. **1902**. I. 1353) für die B. der m-Hemipinsäure bei Oxydation von Trimethylbrasilin gegebene Erklärung höchst unwahrscheinlich ist, u. daſs die von ihm gegebenen Konstitutionsformeln des Brasilins u. Hämatoxylins bisher die einzigen sind, welche allen experimentellen Thatsachen Rechnung tragen. Er faſst sodann eine Reihe von früher nur zum Teil im Auszug und verstreut veröffentlichten Thatsachen über die Oxydation des Trimethylbrasilins mit $KMnO_4$ zusammen u. giebt ebenso einen Überblick über die Resultate der Oxydation derselben Verb. mittels Chromsäure (siehe nachstehendes Referat).

Bei der Oxydation des Trimethylbrasilins mit $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur entstehen auſser m-Hemipinsäure, 2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure u. Brasilsäure noch vier SS., welche sich aus den Mutterlaugen von den drei erstenwähnten isolieren lassen. Es sind dies *Dimethoxycarboxybenzoyl-* und *Dimethoxycarboxybenzylameisensäure*, *Methoxycarboxyphenoxymilchsäure* und *Brasilinsäure*.

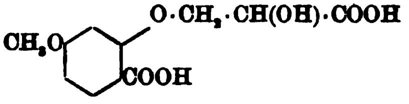
Dimethoxycarboxybenzoylameisensäure, $C_{11}H_{10}O_7 \cdot 2H_2O$ (I.) wird nach Abschei-

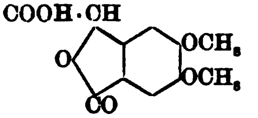
I. 

II. 

dung der Hemipin- und 2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure aus der ätherischen Mutterlauge gewonnen. Bräunliche Prismen, F. 150°, ll. in W., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber, beim Stehen orangebraun werdender Farbe; beim Erhitzen auf dem Wasserbad wird die Lsg. farblos unter CO-Entw. Mischt man die gepulverte S. mit Bzl. und einer Spur Thiophen und schüttelt mit der Hälfte des Volums H_2SO_4, so wird letztere rötlichbraun und das Bzl. grün. Nach einiger Zeit färbt sich die S. olivengrün, beim Verdünnen mit W. wird die Färbung heller, u. es fällt ein dunkelgrünes Pulver aus, welches sich bei Hinzufügung von Aceton mit malachitgrünähnlicher Farbe löst. Ag-Salz, $Ag_2C_{11}H_8O_7$, feines Pulver, swl. in h. W. In der Lsg. des NH_4-Salzes giebt $BaCl_2$ eine weiſse, gelatinöse, $CaCl_2$ erst beim Kochen eine wl. krystallinische Fällung. Bei Einw. von Hydroxylamin entsteht kein Oxim, sondern eine neue, aus W. in Nadeln krystallisierende *Verbindung*, welche bei 178° sintert u. sich bei 210—220° ohne zu schm. zers. — Beim Erhitzen der Dimethoxycarboxybenzoylameisensäure auf 200—205° wurde eine neue S., wahrscheinlich *m-Opiansäure*, $CHO \cdot C_6H_2(OCH_3)_2COOH$, Nadeln, F. 212° unter Zers., in geringer Menge erhalten. Beim Erhitzen mit W. im Einschluſsrohr entsteht neben viel m-Hemipinsäure eine Verbindung der Zus. $C_{20}H_{16}O_8$, Nadeln aus Essigsäure, F. über 260°, unl. in W., l. in Sodalsg.

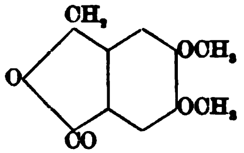
Reduziert man Dimethoxycarboxybenzoylameisensäure mit Natriumamalgam, so entsteht das *Lakton der Dimethoxycarboxymandelsäure*, $C_{11}H_{10}O_6$ (IV.), sternförmig

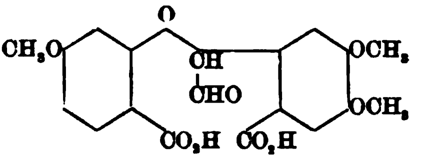
III. 

IV. 

gruppierte Krystalle aus W., F. ca. 207° unter Zers., swl. in Ä., ll. in h. W. Zersetzt sich beim Erhitzen über den F. in CO_2 u. *m-Mekonin*, $C_{10}H_{10}O_4$ (V.), farblose Nadeln, F. 155—156°, unl. in k., l. in h. W., wl. in Ä., unl. in k., ll. in h. verd. KOH als K-Salz der m-Mekoninsäure, $CH_2(OH)\cdot C_6H_2(OCH_3)_2\cdot COOH$, welche aber bei der Abscheidung aus der Lsg. wieder in das Lakton übergeht. Bei Oxydation mit $KMnO_4$ in der Wärme liefert m-Mekonin quantitativ m-Hemipinsäure.

Dimethoxycarboxybenzylameisensäure, $C_{11}H_{12}O_6$ (II.), farblose Nadeln, erweichen bei ca. 205°, F. 214° unter heftiger Zers., sll. in h. W. swl. in k. W., ll. in A. Die alkoh. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ orangegelbe Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht eine Substanz, welche mit $FeCl_3$ eine grüne, bei Hinzufügung von Natriumbicarbonat in violett und dann in rot übergehende Färbung liefert. — Aus den Mutterlaugen von der Dimethoxycarboxybenzoylameisensäure wurden mit Hilfe ihrer Ca-Salze *Methoxycarboxyphenoxymilchsäure*, $C_{11}H_{10}O_7$ (III. ?), u. Brasilinsäure isoliert. Erstere bildet atlasglänzende, farblose Krystalle aus Essigsäure, erweicht bei 208° und schm. bei 216° bei schnellem Erhitzen, wl. in W., ll. in A. und h. Eg. Zers. sich beim Erhitzen auf 220—225° unter CO_2-Entw. u. Sublimation einer krystallinischen Verb. Beim Schmelzen mit Kali entsteht eine Substanz, welche mit $FeCl_3$ violette Färbung giebt. Die S. leitet sich daher vom Resorcylkern des Brasilins ab. Ag-Salz $Ag_2C_{11}H_8O_7$, weiße, gelatinöse Fällung.

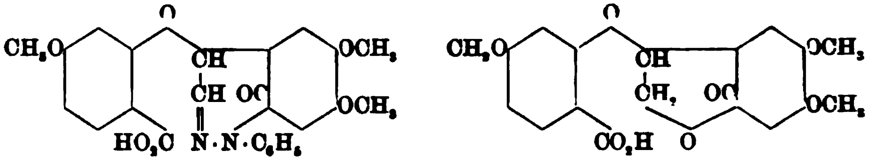
V. 

VI. 

Brasilinsäure, $C_{19}H_{18}O_9$ (VI.) (vgl. J. Chem. Soc. London **79**. 1401; C. **1902**. I. 203) besitzt F. 208—210°, ll. in h. A., wl. in Chlf. und Bzl., unl. in k. W., ll. in NH_3 oder Sodalsg. K-Salz, $K_2C_{19}H_{16}O_9$, krystallinisch, ll. in W., wird durch HCl, nicht aber durch Essigsäure zers. Ag-Salz, $Ag_2C_{19}H_{16}O_9$, weiß, amorph. Eine Lsg. des NH_4-Salzes der S. giebt mit $CuSO_4$ eine hellgrüne, mit Bleiacetat eine amorphe, weiße und mit $BaCl_2$ erst beim Kochen eine wl., krystallinische Fällung. Brasilinsäure wird durch H_2SO_4 orangerot gefärbt und löst sich dann unter B. einer ebensolchen Lsg. Durch HNO_3 wird sie leicht angegriffen, und es entsteht anscheinend eine *Nitrosäure*, gelbe Prismen, sintern bei 230°, F. 245—247°. Oxydation der Brasilinsäure mit $KMnO_4$ liefert m-Hemipinsäure und Oxalsäure, Schmelzen mit Kali eine neue, vorläufig als *Norbrasilinsäure* bezeichnete S. $C_{16}H_{12}O_9$, gelbe Krystalle, F. 250° unter Zers., wl. in W., die Lsg. giebt mit $FeCl_3$ starke Katechinreaktion — *Brasilinsäuremethylester*, $C_{21}H_{22}O_9 = C_{17}H_{16}O_5(CO_2CH_3)_2$, aus der S. durch Kochen mit Methylalkohol und etwas H_2SO_4, Prismen, F. 117°, ll. in Bzl., wl. in Lg., l. in H_2SO_4 mit gelber, beim Stehen in orange übergehender Farbe. — Phenylhydrazin wirkt auf Brasilinsäure ein unter Bildung von *Anhydrobrasilinsäurephenylhydrazon*, $C_{25}H_{22}O_7N_2$ (VII. ?), Nadeln, F. 227°. — Mit p-Bromphenylhydrazin entsteht analog *Anhydrobrasilinsäure-p-bromphenylhydrazon*, $C_{25}H_{21}O_7N_2Br$, farblose Nadeln aus Me-

thylalkohol, F. 180—182° unter geringem, vorherigem Erweichen, wird bei 200—210° anscheinend wieder teilweise fest.

VII. VIII.



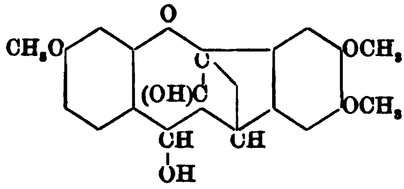
Mit Brom und Kalilauge entsteht *Tetrabrombrasilinsäure*, $C_{19}H_{14}O_9Br_4$, farblose Nadeln aus Essigsäure, F. 170°. K-Salz, $K_2C_{19}H_{12}O_9Br_4$, swl. Bei einem Versuch wurde in kleiner Menge *Dibrombrasilinsäure*, $C_{19}H_{16}O_9Br_2$, F. 182°, erhalten. — Erhitzt man Brasilinsäure mit starker alkoh. KOH im Einschlufsrohr auf 155°, so erhält man eine *Verbindung* $C_{17}H_{18}O_5$, farblose Nadeln, F. 141—142°, welche aus Brasilinsäure anscheinend durch Eliminierung von 2 Mol. CO_2 entsteht. Wl. in k., ll. in h. Methylalkohol, wl. in Lg., fast unl. in W. und Sodalsg. Löslich in H_2SO_4 mit orangegelber Farbe, wird durch HBr oder HNO_3 orangerot gefärbt. Zeigt anscheinend die Eigenschaften eines Laktons.

Die Brasilinsäure besitzt die merkwürdige Eigenschaft, ein *Hydrat*, $C_{19}H_{20}O_{10}$ = $(OCH_3)_3 \cdot C_{12}H_6O(COOH)_2 \cdot CH(OH)_2$, zu bilden, welches bei einigen Vers., die Säure darzustellen, an Stelle der letzteren erhalten wurde. Die Bildungsbedingungen sind jedoch noch nicht erkannt worden. Hellgelbe, prismatische Krystalle aus Methylalkohol, F. 130° unter Schäumen und Umwandlung in Brasilinsäure. Geht auch beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in letztere über. — Reduziert man Brasilinsäure in NaOH-Lsg. mit Natriumamalgam, so entsteht das *Lakton der Dihydrobrasilinsäure*, $C_{19}H_{18}O_8$ (VIII.), weifses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, F. 227°, swl. in h. W., wl. in Eg., Bzl., Lg., ll. in h. A. Wird von $KMnO_4$ erst beim Kochen langsam oxydiert. Ag-Salz, $AgC_{19}H_{17}O_8$, weifs, amorph. Behandelt man das Lakton mit H_2SO_4, so löst es sich unter B. einer karminroten Fl., deren Farbe bald heller wird und in ein lichtes Gelb übergeht. Aus dieser gelben Lsg. scheidet sich nach einigen Tagen ein Sulfat, $(OCH_3)_3C_{12}H_6O(COOH)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$, ab, weifse Krystalle, sll. in W., zers. sich in wss. Lsg. beim Erhitzen auf 160° im Einschlufsrohr in das Lakton und H_2SO_4. — Erwärmt man die hellgelbe Lsg. der Laktonsäure in H_2SO_4 mit HNO_3, so entsteht das *Lakton der Dinitrodihydrobrasilinsäure*, $C_{19}H_{16}O_{12}N_2$ = $(OCH_3)_3C_{12}H_4O(NO_2)_2(COOH)<{}^{CH_2}_{CO}>O$, mikroskopische Nadeln aus Eg., zersetzt sich beim Erhitzen unter Verpuffung. — Die Lsg. des Laktons der Dihydrobrasilinsäure in H_2SO_4 giebt ferner mit Brom eine farblose, in Nadeln krystallisierende Fällung. (J. Chem. Soc. London 81. 1008—40. August. Manchester. The Owens College.) FAHRENHORST.

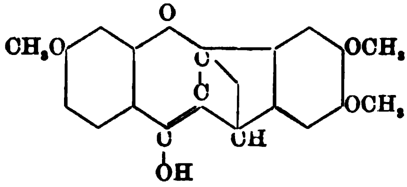
A. W. Gilbody und **W. H. Perkin jun.**, *Brasilin und Hämatoxylin. Teil V. Die Oxydation des Trimethylbrasilins mit Chromsäure.* (Kurze Reff. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **99**. I. 750; **1902**. II. 216.) (S. vorst. Ref.) Die beste Ausbeute an *Trimethylbrasilon* erhält man durch folgende Arbeitsweise: Man löst Trimethylbrasilin (50 g) in Eg. (250 g) u. fügt Chromsäure (30 g) in kleinen Portionen hinzu, indem man die Temperatur der Lösung stets unter 25° hält. *Trimethylbrasilon*, $C_{19}H_{18}O_6$ (I.), schm. bei 184—187° unter Zers. bei schnellem Erhitzen. Nach Krystallisation aus Bzl. fällt der F. infolge teilweiser Umwandlung der Substanz in die Dehydroverb. auf 167°. Die Verb. ist unl. in W., A., Ä., Bzl., Chlf., Eg. in der Kälte, l. in h. A., Bzl. und Eg. Aus den chromsäurehaltigen Mutterlaugen von der

Darst. des Trimethylbrasilons konnten m-Mekonin, Methoxycarboxyphenoxymilchsäure (s. vorst. Ref.), 2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure und m-Hemipinsäure isoliert werden. — Erhitzt man Trimethylbrasilon über seinen F., oder kocht man es mit alkoh. KOH, so verliert es W. u. geht in *Anhydrotrimethylbrasilon*, $C_{19}H_{16}O_5$ (II.),

I.



II.



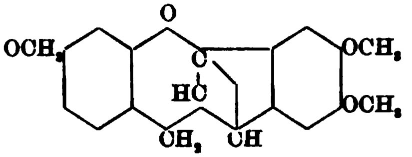
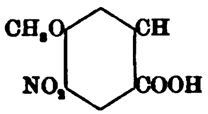
über (die Konstitutionsformeln der Verbb. werden mit Vorbehalt gegeben). Am besten aber wird die Substanz aus ihrer Acetylverb. dargestellt durch Kochen mit methylalkoh. KOH. Farblose Krystalle, F. 198°, ll. in h. A., wl. in h. Bzl., sll. in Aceton. K-Salz, $KC_{19}H_{15}O_5$, farblose, warzige M., wird an der Luft grünlich und durch W. oder leichter durch SS. unter Abscheidung von Anhydrotrimethylbrasilon zers. — *Acetylanhydrotrimethylbrasilon*, $C_{21}H_{18}O_6$, entsteht am leichtesten durch Erhitzen von Trimethylbrasilon mit Acetanhydrid u. Natriumacetat. F. 174—175°, ll. in Essigsäure, Bzl., Aceton, wl. in den meisten anderen Lösungsmitteln in der Kälte. — Bei Oxydation von Anhydrotrimethylbrasilon mit $KMnO_4$ in der Kälte entsteht als Hauptprod. Dimethoxycarboxybenzoylameisensäure u. daneben m-Hemipinsäure.

Phenylhydrazin wirkt auf Trimethylbrasilon merkwürdigerweise sauerstoffentziehend ein unter B. von *Deoxytrimethylbrasilon*, $C_{19}H_{18}O_4$ (III.), atlasartige Krystalle aus viel A., F. ca. 173°, wl. in Ä., Lg., k. A., ll. in Chlf. und h. Bzl., unl. in Kalilauge auch beim Kochen. Konz. HCl färbt die Krystalle gelblichrot und löst sie beim Kochen unter Zers.; H_2SO_4 bildet eine dunkel orangefarbige Lsg., welche beim Erhitzen gelbe Fluoreszenz annimmt; konz. HNO_3 löst die Verb. mit purpurner Farbe, beim Verdünnen mit W. bildet sich eine purpurrote Fällung. Deoxytrimethylbrasilon löst sich in h. Acetanhydrid mit rotbrauner Farbe u. krystallisiert aus der Lsg. unverändert; von $KMnO_4$ wird es sehr leicht angegriffen.

Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon, $C_{19}H_{19}O_9N$, entsteht am besten beim Hinzufügen von Trimethylbrasilon (10 g) zu gewöhnlicher konz. HNO_3 (50 ccm) unter sorgfältiger Kühlung. Die hellgelben Krystalle färben sich am Licht intensiv gelb. Dunkelt bei 225°, F. ca. 230° unter Zers., swl. in k. A. und Eg., unl. in h. Bzl., Lg., W. Löslich in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe, welche beim Verdünnen und schwachen Erhitzen indigoblau und dann auf Zusatz von A. tief violett wird. Mit Acetanhydrid entsteht *Nitroacetoxydihydrotrimethylbrasilon*, $C_{21}H_{21}O_{10}N = NO_2 \cdot C_{16}H_9O_2(OCH_3)_3 \cdot O \cdot C_2H_3O$, warzige M. aus Essigsäure, F. 150—155° unter vorherigem Erweichen, löst sich in KOH mit purpurroter Farbe. — Die Zers. des Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilons mit KOH führt man am besten so aus, daſs man die Verb. (3 g) mit 10 ccm W. anrührt und mit 25 ccm einer 50%igen KOH-Lsg. schüttelt, bis Entfärbung eintritt. Die entstehende Verb. vom F. 205° ist wahrscheinlich ein *Dinitrodimethylhomobrenzkatechin;* sie bildet farblose Nadeln. — Auch Ameisensäure wurde unter den Zersetzungsprodd. des Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilons mit KOH gefunden.

Bei Einw. von Phenylhydrazin auf Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon in essigsaurer Lsg. entsteht neben etwas sekundär gebildeter p-Methoxysalicylsäure eine gelblichrote *Verbindung* $C_{24}H_{22}O_4N_2$ von unbekannter Konstitution, F. ca. 170°, unl. in Alkalien, l. in H_2SO_4 mit olivengrüner, in h. Eg. mit hellgelber Farbe; ll. in Aceton und h. Bzl., unl. in Lg. Verharzt beim Erhitzen mit SS. — p-Bromphenyl-

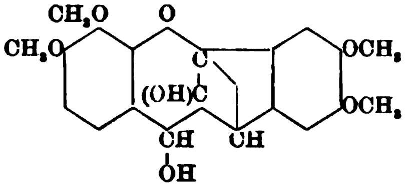
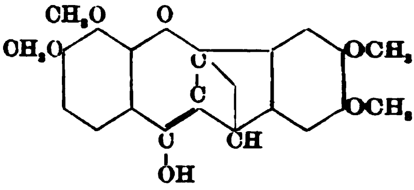
hydrazin bildet analog eine orangerote *Verbindung* $C_{24}H_{28}O_4N_2Br_2$, welche bei ca. 195° sintert und bei 220° sich zers.; ll. in h. Eg., aus welchem sie in Nadeln krystallisiert. — Aus den Mutterlaugen von der Darst. des Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilons gelang es, *Nitromethoxysalicylsäure*, $C_8H_7O_6N$ (IV.) zu isolieren,

III.  IV. 

welche ebenso durch Nitrierung von p-Methoxysalicylsäure erhalten wurde. Fast farblose Krystalle aus W., erweicht bei 220°, schm. bei ca. 230° unter Zers.; wl. in W., die Lsg. giebt mit $FeCl_3$ blutrote Färbung. (J. Chem. Soc. London **81**. 1040 bis 1056. August. Manchester. The OWENS College.) FAHRENHORST.

W. H. Perkin jun., *Brasilin und Hämatoxylin. Teil VI. Die Oxydation des Tetramethylhämatoxylins mit Chromsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **99**. I. 750.) Die kürzlich von KOSTANECKI u. LAMPE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1669; C. **1902**. I. 1353) zur Darst. von Trimethylbrasilin vorgeschlagene Methode kann auch mit Vorteil zur Gewinnung von Tetramethylhämatoxylin verwandt werden. Man löst Hämatoxylin (10 g) in h. Methylalkohol, fügt methylalkoh. Kalilauge (enthaltend 10 g KOH) und dann 25 g Methylsulfat hinzu. Nach Beendigung der heftigen Rk. versetzt man nochmals mit der gleichen Menge KOH und Dimethylsulfat, kühlt ab und verdünnt mit vier Teilen Wasser. Das erhaltene Tetramethylhämatoxylin hat die Zus. $C_{20}H_{22}O_6 \cdot 2H_2O$ und bildet farblose Nadeln vom F. ca. 65—68°; F. der wasserfreien Verb. 142°. Das Verhalten der Verb. gegen Chromsäure ist völlig analog dem des Trimethylbrasilins (s. vorst. Ref.). Es entstehen neben Tetramethylhämatoxylon noch 2-Carboxy-5,6-dimethoxyphenoxyessigsäure und m-Hemipinsäure.

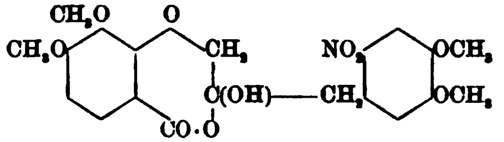
Tetramethylhämatoxylon, $C_{20}H_{20}O_7$ (I.?), ist in reinem Zustand völlig farblos. F. 190—195° unter Gasentw.; wl. in A., Aceton und den meisten anderen Lösungsmitteln außer Toluol und Essigsäure; l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe. Beim Kochen der Verb. mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht *Acetylanhydrotetramethylhämatoxylon*, $C_{22}H_{20}O_7$, identisch mit der von HERZIG (Monatshefte f.

I.  II. 

Chemie **16**. 912; C. **96**. I. 711) als Tetramethoxymonoacetylhämatoxylin beschriebenen Verb. Die von diesem Autor bemerkte blaue Fluoreszenz der Lsgg. dieser Substanz verliert sich nach zweimaligem Umkrystallisieren. Beim Kochen der Acetylverb. mit methylalkoh. KOH wird *Anhydrotetramethylhämatoxylon*, $C_{20}H_{18}O_6$ (II.), erhalten; glänzende Prismen, F. 208—210°, wl. in Bzl., Toluol, k. A., l. in h. A. und Chlf. L. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe. Bei Zusatz von Brom zur Lsg. in Chlf. entsteht unter HBr-Entw. eine braune Fällung. Die Verb. ist von HERZIG (l. c.) nicht ganz rein erhalten und als Tetramethyldehydrohämatoxylin beschrieben worden. K-Salz, $KC_{20}H_{17}O_6$, farblose, glänzende Krystalle aus Methylalkohol, welche beim

Trocknen bei 100° feinpulverig und undurchsichtig werden. Wird an der Luft hellgrün und durch W. zers.

Fügt man Tetramethylhämatoxylon (5 g) allmählich zu 30 ccm konz. HNO_3 unter Kühlung, so entsteht *Nitrohydroxydihydrotetramethylhämatoxylon*, $C_{20}H_{21}O_{10}N$ (III. ?), gelbe, nadelförmige Krystalle, F. 204—205° unter Schwärzung und Gasentw.,

III. 

wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, ll. in h. Eg. — Neben der Nitroverb. wurde noch 2-Carboxy-5,6-dimethoxyphenoxyessigsäure aus den Prodd. der Einw. von HNO_3 auf Tetramethylhämatoxylon isoliert. — Nitrohydroxydihydrotetramethylhämatoxylon löst sich in NaOH mit violetter Farbe, welche beim Stehen der Lsg. unter B. einer Fällung verschwindet. Aus letzterer wurden genau dieselben Verbb. vom F. 118°, bezw. 205° gewonnen, wie aus Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon. Dasselbe ist der Fall bei Einw. von Phenylhydrazin auf die Nitroverb. Es entsteht hierbei die ebenfalls aus Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon auf gleichem Wege erhaltene Verb. $C_{24}H_{25}O_4N_5$. (J. Chem. Soc. London **81**. 1057—66. August. Manchester. The OWENS College.) FAHRENHORST.

Franz Hundeshagen, *Zum Chemismus der Kombinationsfärbungen. Beiträge zur Kenntnis der Eiweifsstoffe.* Die Methodik der polychromatischen Kombinationsfärbungen ist von EHRLICH ausgebaut, von AD. SCHMIDT zur Diagnostik der Sputa u. von POSNER bei der Unters. der Sekrete u. Exkrete verwertet worden. KOSSEL, POSNER u. LILIENFELD haben die Wahlverwandtschaft der die Zellelemente zusammensetzenden spezifischen Substanzen zu Farbstoffen verschiedener Gruppen systematisch studiert, schliefslich hat WEISSBEIN Nährpräparate farbenanalytisch untersucht (Dissertation **1899**; C. **99**. I. 1114 u. Dtsch. med. Wchschr. **28**. 24; C. **1902**. I. 495).

Je nachdem die Gewebselemente eine mehr oder weniger ausgesprochene Wahlverwandtschaft für Farbstoffe saurer oder basischer Natur besitzen, unterscheidet man acido- oder oxyphile u. basophile Elemente. Vertreter der ersten Klasse sind die protoplasmatischen Zellteile, die einfachen Eiweifssubstanzen des Protoplasmas, Globuline, Albumine etc., während die basophilen Elemente wesentlich im Kerngerüst ihren Sitz haben und als spezifische Kernsubstanzen betrachtet werden, Nukleoproteïde, Nukleïn u. vielleicht Nukleïnsäuren. Als vermittelndes Glied sind die neutrophilen oder amphophilen Elemente zu bezeichnen, die als Spongioplasma oder spezifische Körnung auftreten. Vf. giebt eine kurze Zusammenfassung der von POSNER an Organopräparaten, von WEISSBEIN an Nährpräparaten farbenanalytisch gefundenen Ergebnisse. Obwohl POSNER die grofsen Schwierigkeiten der Unters. der Eiweifsstoffe, besonders solcher pflanzlicher Abstammung, auf Grund der differentiellen Färbungen gebührend hervorhebt und zu einer vorsichtigen Deutung derselben mahnt, hat WEISSBEIN Schlüsse gezogen, welche teilweise recht anfechtbar und willkürlich sind.

Vf. hat den Chemismus der EHRLICH-BIONDI'schen Triazidfärbung eingehender studiert, er verwendet das Dreifarbengemisch in der Form, wie es von Dr. G. GRÜBLER & Co., Leipzig, zu beziehen ist. Es besteht ein vollständiger Parallelismus zwischen den sauren und basischen Eigenschaften der Proteïnstoffe und ihrer Verwandtschaft zu den Komponenten des neutralen Farbgemisches. Alle freien Eiweifsstoffe sind zugleich ausgesprochene Säuren und ausgesprochene Basen. Als Säuren

treten sie auf gegenüber den Indikatoren Lackmus, Phenolphtaleïn und ähnlichen, als Basen gegenüber Tropäolinen, z. B. Methylorange, Karmin und verwandten Indikatoren. Eine geringere Azidität gegenüber Lackmus und Phenolphtaleïn etc. geht im allgemeinen mit einer größeren Basizität gegenüber Tropäolin, Karmin etc. Hand in Hand, umgekehrt eine größere Azidität gegenüber den ersteren Indikatoren mit einer geringeren Basizität gegenüber den letzteren Indikatoren. Am schwächsten Lackmus — u. Phenolphtaleïn — sauer u. am stärksten Methylorange — basisch erscheinen die einfachen Eiweißstoffe und deren primäre Umwandlungsprodd., wie z. B. Alkalialbuminate, Albumosen, Peptone. Stärker Lackmus — sauer u. schwächer Methylorange — basisch sind die Nukleoalbumine u. Nukleoproteïde, sowie die Mucine; eine weitere Steigerung der Lackmusazidität u. Verminderung der Methylorangebasizität ist zu konstatieren bei den Nukleïnen, welche nur noch eine geringe basische Phase aufweisen, die endlich bei den Nukleïnsäuren gänzlich verschwunden ist und einer starken reinen Lackmusazidität Platz gemacht hat. Durch eine große basische Phase wird Oxyphilie, durch eine große saure Phase Basophilie bedingt, während bei mehr oder weniger gleichmäßiger Entwickelung beider Phasen amophophile Färbungen eintreten.

Der Ausfall der Färbungen ist nicht nur bedingt durch die Natur der Proteïnstoffe als solcher, sondern in ganz hervorragendem Maße auch durch bisher gänzlich unberücksichtigt gebliebene Faktoren, nämlich die Mitwirkung von Basen u. Säuren, welche selbst nur in kleinen Mengen im Proteïn gebunden auf die Richtung der Färbung bestimmend wirken u. die spezifischen Unterschiede, die zwischen den einzelnen Gruppen der Proteïnsubstanzen bestehen, völlig vernichten können. Es ist deshalb von größter Bedeutung für die Diagnose, die Substanzen auch wirklich im Zustande des freien Proteïnkörpers zu prüfen, und wo sie, wie es meist der Fall, nicht als solche vorhanden sind, sie in diese Form überführen, welche Operation Vf. Anathese nennt. Hierzu werden Präparate von stark saurer Rk. am besten mit Anilinwasser behandelt, dann gut ausgewaschen oder dialysiert. Ihre spezifischen Färbungen geben Proteïnsubstanzen und Nukleïnstoffe nur in freiem Zustand, ihre Verbb. mit Basen, welche Vf. Proteate nennt, geben basophile, die mit SS. oxyphile Färbungen. Die pseudochromatischen, lediglich durch Mitwirkung von SS. oder Basen zustandekommenden Färbungen unterscheiden sich dadurch von den typischen Färbungen, daß sie nur in Ggw. des Agens, durch welches sie hervorgerufen wurden, beständig sind; sie lassen sich durch W. auswaschen. Der Farbenton ist bei der typischen und den Pseudofärbungen mit dem Ehrlich-Biondi'schen Triazidgemisch der gleiche, blaugrün bis grünblau bei den basophilen, fuchsinrot bei den oxyphilen. Beide Arten der Färbung lassen sich durch Zusatz entgegengesetzt reagierender Agenzien beseitigen und dadurch event. eine nebengeordnete Phase rein zur Erscheinung bringen, welche Operation Vf. Phaseolyse nennt. Geeignete Agenzien sind Anilinwasser und sehr verd. Essig- oder Salzsäure.

Für die typischen Eigenschaften ergiebt sich folgendes Schema: Einfache Proteïne und Proteïde: Beträchtliche Basizität u. Säurelöslichkeit, oxyphile, bezw. amophophile Färbung, völlig mangelnde Widerstandsfähigkeit der basophilen Phase, selbst gegen sehr verd. Essigsäure. Nukleïne: Beschränkte Basizität und sehr geringe Säurelöslichkeit, Fällbarkeit durch Essigsäure aus neutraler Lsg., basophile Färbung von ziemlich bedeutender Widerstandsfähigkeit gegen verd. Essigsäure, mangelnder Widerstandsfähigkeit gegen selbst sehr verd. Salzsäure. Nukleïnsäuren: Fehlende Basizität und äußerst geringe Säurelöslichkeit, Nichtfällbarkeit aus neutraler Lsg. durch Essigsäure, Fällbarkeit durch Salzsäure, basophile Färbung von großer Widerstandsfähigkeit gegen verd. Essigsäure und relativer Widerstandsfähigkeit gegen sehr verd. Salzsäure. Die synthetisch hergestellten phosphorsäurehaltigen Eiweißstoffe zeigten im ganzen ein den entsprechenden natürlichen analoges Verhalten.

Aus dem Rahmen dieser Gesetzmäfsigkeit fallen vollständig heraus die Mucine, die durch eine unabhängig von einer prosthetischen Gruppe auftretende reine Basophilie von mangelnder Widerstandsfähigkeit selbst gegen verd. Essigsäure charakterisiert sind, was wohl mit ihrem verhältnismäfsig sehr hohen Sauerstoffgehalt in Beziehung steht. Ganz ähnlich verhalten sich eiweifsartige, mehr oder weniger P-freie Stoffe von ähnlich hohem Sauerstoffgehalt, Mucoide, Metalbumin, Kolloide, Chondrin, Spongin, Fibroin, Sericin. Ziemlich schwach basophil sind tierische Haut, Horn, Wolle, die Muttersubstanzen des Keratins. Dagegen sind Albuminoide mit relativ geringem Sauerstoffgehalt ausgesprochen oxyphil, wie Collagen, Elastin. Das Verhalten der Leim- und Gelatinepräparate des Handels hängt von der Azidität der Prodd., wie auch wohl von dem Verhältnis von Knorpel und leimbildendem Gewebe in den Rohmaterien, Knochenleim, Lederleim etc. ab. Durch Oxydation oder Einführung saurer Gruppen wurden rein basophile Derivate erhalten. Die mit Sublimat erzeugten Eiweifsndd. teilen teilweise die tinktoriellen Eigenschaften der Proteïnkörper, wobei aber neutrophile Körper Neigung zu oxyphiler Färbung erhalten, wodurch die Anwendbarkeit der Sublimatfällung für die Farbenanalyse eine gewisse Beschränkung erfährt.

Für die Farbenanalyse, sowie die histiologische Technik ist zu beachten, dafs die typischen Farbenrkk. an den isolierten chemischen Substanzen zwar prompt eintreten, träge dagegen in den organischen Geweben. Gequollene Gewebe oder solche von protoplasmatischer oder wss. hyaliner Beschaffenheit, ferner solche von feinfaseriger oder feinkörnig amorpher Textur, wie letztere auch durch Koagulation etc. entsteht, sind dem Färbeprozefs besonders leicht zugänglich und reagieren bei der Phaseolyse entsprechend den typischen Eigenschaften ihrer Bestandteile leicht. Gewebe von dicht hyaliner Struktur hingegen lassen sich ohne Mitwirkung chemischer Agenzien intensiv nur färben unter Anwendung längerer Zwischenräume oder erhöhter Temperatur; einmal gefärbt, widersetzen sie sich dann aber ebenso hartnäckig der Einw der Phaseolyte, ihre typischen Affinitäten auf diese Weise oft in weitgehendem Mafse verleugnend.

Wichtig ist, dafs eine grofse Reihe nicht zu den Proteïnen gehörender Stoffe, organische wie mineralische, mit dem Triazidgemisch reagieren, z. B. basophil Cellulose, Kieselsäure als Hydrat oder Anhydrid, Thonerde, höhere Fettsäuren, Harzsäuren, Gerbsäuren, während sich oxyphil färben viele swl. oder unl. Oxyde, Carbonate, Phosphate etc. Möglicherweise sind die in S. äufserst ll. pseudoeosinophilen Granulationen Ehrlich's nichts anderes als Tripelphosphatabscheidungen. Auch die Luftreaktion des Arbeitsraumes ist bei subtilen Präparaten zu beachten. (Z. öffent. Ch. 8. 221—34. u. 241—53. 30/6. u. 15/7. [14/6.] Öffentl. chem. Lab. v. Dr. Hundeshagen u. Dr. Philip. Stuttgart.) Woy.

Franz Hundeshagen, *Zum Chemismus der Kombinationsfärbungen. Beiträge zur Kenntnis der Eiweifsstoffe.* (Schlufs des vorst. Ref.) Unter Berücksichtigung aller bisher besprochenen Umstände würde die rationelle farbenanalytische Unters. eines gegebenen Präparates etwa nach folgendem Schema auszuführen sein: 1. Primäre Färbung des Präparates, bei welcher oxyphile Färbungen typisch oxyphil oder durch Mitwirkung von S. bedingt, pseudobasophil, amphophile Färbungen ebenfalls typisch amphophil oder durch Mitwirkung von SS. oder Basen bedingt, pseudoamphophil auftreten können. — 2. Primäre Phaseolyse und Anathese, wie unter 4. beschrieben, event. umgekehrter Gang der Phaseolyse. — 3. Sekundäre oder spezifische Färbung, nach welcher alle Elemente des Präparates unbeeinflufst durch SS. oder Basen, in dem ihrem typischen Phasenverhältnis eigenen typischen Farbenton erscheinen. — 4. Sekundäre oder spezifische Phaseolyse, durch welche das typische Phasenverhältnis der Färbungen ermittelt wird, unter successiver Anwendung von Anilinwasser, das

die oxyphile Phase beseitigt, von sehr verd. ca. $^1/_{20}$-n. Essigsäure, welche alle basophilen Proteïnfärbungen aufhebt, aufser denen von Nukleïnen und Nukleïnsäuren, sowie event. denen von Cellulose etc., und darauf sehr verd. ca. $^1/_{500}$-n. Salzsäure, welche bei nicht zu langer Einw. im allgemeinen nur die basophilen Färbungen der Nukleïnsäuren u. event. der Cellulose etc. intakt läfst, welche erstere durch stärkere Salzsäure zum Verschwinden gebracht werden können. Unter Umständen empfiehlt sich eine Umkehrung der Phaseolyse, indem man zuerst die sauren Agenzien, dann das Anilinwasser anwendet.

Die Erscheinungen, welche bei Anwendung der oben formulierten Methode zu Tage treten, und die darauf zu gründenden Folgerungen demonstriert der Verfasser an Dünnschnitten durch Getreide- und Leguminosenkörner. Am Getreidekorn zeigt sich, dafs die Eiweifsstoffe der Kleberzellenschicht vorwiegend aus Proteaten bestehen, die des Mehlkörpers jedoch hauptsächlich ungebunden sind, und beide vorwiegend einfache Proteïne mit nur geringer Beimischung von Nukleoalbuminen darstellen. Die Kleieproteïne und der eigentliche Kleber sind demnach mindestens ähnliche Eiweifsgemische. Nukleïne sind deutlich in den Kernen der Kleberzellen nachzuweisen, spärlicher in den Protoplasmakörnern der stärkeführenden Zellen des Mehlkörpers. Das Eiweifs der Oberhautzellen der Leguminosensamen besteht vorwiegend aus Proteaten, das des Endosperms vorwiegend aus freien Eiweifsstoffen. Nukleoalbumine sind reichlicher vorhanden. Die Zellstoffumhüllung der Mehlpräparate dürfte in ihrem verdauungsstörenden Einflufs sehr überschätzt worden sein, da sich bei Kindermehlen die Phaseolyse leicht vollzog, was auch auf eine genügende Zugänglichkeit der Eiweifsstoffe den Verdauungssäften gegenüber schliefsen läfst. Damit stimmen direkte Verdauungsverss. überein, welche ergaben für Nestle's Kindermehl mit 10,72% N-Substanz, 0,80% unverdaulich, Kufeke's Kindermehl 13,15 : 0,82, Theinhardt's Kindernahrung 16,00 : 0,83, Hygiama 22,00 : ca. 30%.

Kleberzellenelweifs u. Milcheiweifs lassen sich rein tinktoriell kaum unterscheiden, häufig aber an der Form. Die von Weissbein im Hygiama als Milchalbumin angesprochenen Körner sind durch einen Backprozefs koaguliertes, freies Klebereiweifs. Vf. knüpft hieran einige allgemeine Bemerkungen über die Beurteilung von Nährpräparaten. Er glaubt, dafs die durch ihn festgestellten tinktoriellen Gesetzmäfsigkeiten und seine rationelle Farbenanalyse manche Erscheinung der Farbentechnik richtig erklären werden, sowie an der Lsg. mancher noch dunklen wissenschaftlichen Frage, insbesondere der Histiologie u. Biologie erspriefslich mitwirken können. (Z. öffent. Ch. 8. 261—70. 30/7. [14/6.] Öffentl. chem. Lab. von Dr. Hundeshagen u. Dr. Philip, Stuttgart.) Woy.

Physiologische Chemie.

B. Slowtzoff, *Über die Bindung des Kupfers durch die Leber.* Vf. hat früher (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 281; C. 1901. II. 1023) gezeigt, dafs die Bindung des Arsens u. des Quecksilbers durch die Leber in verschiedener Weise — als Verb. mit Nukleïnen, bezw. Globulinen — vor sich geht. Die vorliegenden Versuchsreihen betreffen das Bindungsvermögen der Leber für Kupfersalze. Die Resultate sprechen dafür, dafs das Kupfer sich mit den Nukleïnen der Leber vereinigt, ohne aber damit eine besondere, beständige Verb. einzugehen; denn dieselbe wird schon durch 0,3%ige HCl angegriffen und durch Pepsinsalzsäure völlig zerlegt. 2%ige Natronlauge wirkt hingegen auf das Kupfernukleïnat gar nicht ein. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 2. 307—11. Petersburg.) Proskauer.

Anton Steyrer, *Über osmotische Analyse des Harns.* Vf. hat die von Bugarszky (Pflüger's Arch. 68) gemachten Angaben nachgeprüft, wobei er einerseits die Zu-

fuhr verschiedener Harnbestandteile veränderte u. weiter pathologische Bedingungen berücksichtigte. Die Harnmenge der Individuen schwankte zwischen 700—2290 ccm; der Gefrierpunkt der Harne lag zwischen 0,93 u. 2,08°, D^{18}. zwischen 1,0124 u. 1,0293. BUGARSZKY hat auf ein konstantes Verhältnis zwischen D. und dem Gefrierpunkt des Harns hingewiesen, und zwar betrug der Wert $\frac{\varDelta}{s-1}$ bei n. Individuen nach seinen Unterss. 75. Die Unterss. des Vf.'s scheinen dies für n. Menschen zu bestätigen, denn die von ihm gewonnenen Werte schwankten zwischen 68 u. 79 und betrugen im Mittel 73,6 (*s* ist in der Formel die D.). Die Kochsalzmengen lagen zwischen 0,6 u. 1,37 °/₀ und betrugen pro Tag 6,4—22,0 g. Die Unterss. lassen bei gesunden Menschen keine Gesetzmäßsigkeit des N-Gehaltes zum NaCl erkennen, ebensowenig ein konstantes Verhältnis des NH_3-N zum Gesamt-N. Die elektrische Leitfähigkeit des Harnes unterlag bei Gesunden sehr bedeutenden Schwankungen, die sich zwischen $1,378 \times 10^{-6}$ u. $3,259 \times 10^{-6}$ bewegten. Ein konstantes Verhältnis zwischen der aus der Leitfähigkeit berechneten Konzentration der Elektrolyte und der Gesamtkonzentration war, im Gegensatz zu BUGARSZKY u. RÓTH, nicht zu finden, was ja bei unbeeinflufster Zufuhr von organ. und anorgan. Stoffen von vornherein selbstverständlich ist. Dementsprechend war das Verhältnis der Konzentration der gesamten leitenden Moleküle *Oe* zu der Gesamtkonzentration der Molen $\frac{Oe}{C}$ bei verschiedenen Individuen ein schwankendes (zwischen 0,47 und 0,66). Bei dem gleichen Individuum war das Verhältnis $\frac{Oe}{C}$ in dem zu verschiedenen Tageszeiten aufgefangenen Urin 0,4—0,54. Auch der Wert $\frac{Oe}{C}$ und $\frac{\%\ N}{\%\ NaCl}$ ergab keine Gesetzmäfsigkeit im Steigen u. Sinken. Als Grenzwerte für die Anzahl der innerhalb 24 Stdn. ausgeschiedenen Gesamtmolen wurden bei frei gewählter Ernährung gesunder Menschen 0,64—1,61 gefunden. Eine Proportionalität zum Körpergewicht der untersuchten Individuen hat Vf. dabei nicht beobachten können. — Dafs ein konstantes Verhältnis zwischen den ausgeschiedenen organ. und anorgan. Molen nicht besteht, ergeben ebenfalls die Werte für $\frac{Oe}{C}$. Dieselben Werte wurden an kranken Personen studiert, u. erörtert Vf. die klinisch-diagnostische Bedeutung seiner Befunde.

Verbindet man die Kryoskopie mit der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, so kann man sich die spezielle Bestimmung zahlreicher chem. Bestandteile des Harns ersparen und noch gewisse Schlüsse auf die Störung der Diurese ziehen. Die chemisch-physikalischen Methoden vermitteln daher eine gröfsere Ökonomie im analytischen Sinne. Aus der Bestimmung des Gefrierpunktes allein kann man aber nicht leichter die Insuffizienz der Nieren erschliefsen, als etwa aus einer Bestimmung des N oder NaCl. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 2. 312—35. Medizin. Klinik. Graz.) PROSKAUER.

Em. Dufau, *Zusammensetzung der Flüssigkeit des Glaskörpers des Ochsenauges.* Über die Zus. der Glaskörperfl. vom Auge liegen Analysen von LOHMEYER beim Kalbsauge und von BERZELIUS beim Menschenauge vor. Diese zeigen so grofse Differenzen, dafs Vf. es für angebracht hielt, auch das Ochsenauge in gleicher Weise zu untersuchen. Die von ihm gewonnene Glaskörperfl. war von neutraler Rk.; ihre D^{20}. betrug 1,006. Die Fl. bestand aus 991,034 g W., 8,966 Trockensubstanz, 2,027 koagulierbares Eiweifs, 1,053 anderweitigen organ. Stoffen und 5,860 Mineralstoffen (Sulfate, Chloride, Phosphate des Na und K) pro Liter. Die letzteren, als Natriumsalze berechnet, entsprechen 4,74 °/₀ Natriumsulfat, 69,31 °/₀ Natriumchlorid u. 25,9 °/₀ Natriumphosphat, bezogen auf die bei 100° getrocknete Asche. Die Zus. der Glas-

körperfl. der verschiedenen Tiere und Menschen unterscheidet sich demnach ganz wesentlich voneinander; der Unterschied scheint mit dem Alter der Tiere besonders hervorzutreten. (J. Pharm. Chim. [6] **16**. 64—65. 15/7. [2/7.].) PROSKAUER.

Alexander Ellinger, *Lymphagoge Wirkung und Gallenabsonderung. Ein Beitrag zur Lehre von der Lymphbildung.* Die Verss. des Vf.'s zeigen übereinstimmend, daſs es kein Charakteristikum der lymphagogen Substanzen ist, eine Vermehrung der Gallenproduktion zu bewirken. Die Injektion von Blutegelextrakt ist auf die Gallenabscheidung ohne nachweisbaren Einfluſs, diejenige von Pepton bewirkt nur eine meist schnelle Entleerung der Gallenblase, sie bleibt aber wirkungslos, wenn die Galle aus der Blase keinen Ausweg findet, oder wenn die Gallenblase leer ist. Vf. läſst es dahingestellt, inwieweit bei den von GLEY beobachteten Absonderungsvorgängen, oder wenigstens einem Teil derselben, ebenfalls vermehrte Kontraktion der Drüsenausführungsgänge verantwortlich gemacht werden kann. — Die Ergebnisse der von ASHER und BARBÈRA (Z. Biolog. **36**. 154) angestellten Verss. mit Pepton zeigen eine Verschiedenheit von den vom Vf. erhaltenen, da erstere im Gegensatz zum Vf. nach intravenöser Injektion von Pepton eine bedeutende Vermehrung der aus der Fistel flieſsenden Galle beobachtet hatten. Die Nachprüfung der betreffenden Verss. ergab keine definitive Erklärung für die gefundenen Unterschiede. Jedenfalls könne aber der Vers. von ASHER u. BARBÈRA die durch die Experimente des Vf.'s bewiesene Thatsache nicht widerlegen, daſs die Gallenvermehrung nicht auf vermehrter Gallenproduktion beruhe, schon deshalb, weil es an einem Tiere mit permanenter Gallenfistel ausgeschlossen sei, die möglichen Ursachen eines vermehrten Gallenflusses gesondert zu untersuchen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**. 297 bis 306. Univ.-Lab. med. Chem. u. exper. Pathol. Königsberg i/Pr.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Bordas u. Sig. de Raczkowski, *Schwankungen der Phosphorsäure je nach dem Alter der Milch.* Aus der diesbezüglichen Unters. der Vff. geht hervor, daſs die Ausscheidung der Gesamtphosphorsäure in der Milch von der Trächtigkeitsperiode an fortgesetzt abnimmt. Das Gleiche gilt auch für das Lecithin, und zwar ist die Produktion von Lecithin im ersten auf die Trächtigkeit folgenden Monat die gröſste. Die Analysenresultate sind von den Vff. in zwei Tabellen zusammengefaſst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 302—3. [4/8.*].) DÜSTERBEHN.

F. Utz, *Beitrag zur Margarinefrage.* Durch den bekannten Altonaer Butterprozeſs (vergl. REINSCH, Milch-Ztg. **30**. 643; C. **1901**. II. 1096 u. BREMER, Pharm. Zeitung **46**. 818; C. **1901**. II. 1096) ist die Frage, ob Sesamöl, bezw. der die BAUDOUIN'sche und SOLTSIEN'sche Zinnchlorürrk. gebende Stoff bei der Verfütterung von Sesamöl oder Sesamkuchen in das Butter- oder Milchfett übergeht, aufs neue angeschnitten worden. Vf. giebt eine Zusammenstellung der diesen Gegenstand betreffenden Litteratur und teilt die Ergebnisse eigener Unterss. mit. Als Material dienten Milch, Sahne und Butter von Kühen, welche längere Zeit pro Kopf und Tag mit 3 Pfund Sesamkuchen gefüttert worden waren. Von 50—55 untersuchten Proben gaben 12 eine allerdings sehr schwache, manchmal kaum wahrnehmbare BAUDOUIN'sche Rk., während durch die zur Kontrolle ausgeführte SOLTSIEN'sche Rk. jedesmal der Nachweis in präzisester Form geliefert werden konnte. Die REICHERT-MEISSL'sche Zahl und der Brechungsindex wurden bei allen Proben bestimmt. Die bei den erwähnten 12 Proben erhaltenen Werte weichen jedoch durchaus nicht von denjenigen Zahlen ab, die bei den Proben erhalten wurden, welche keine Sesamölrk. gaben.

Die REICHERT-MEISSL'schen Zahlen entsprechen im allgemeinen denjenigen, wie sie Butter der dortigen Gegend aufweist.

Vf. schliefst aus seinen Verss.: Der die BAUDOUIN'sche und SOLTSIEN'sche Rk. verursachende Stoff des Sesamöles kann unter bis jetzt nicht bekannten Umständen in das Milch-, bezw. Butterfett übergehen. Die REICHERT-MEISSL'sche Zahl, sowie die Refraktion werden bei einer Verfütterung von 3 Pfund Sesamkuchen pro Kopf und Tag nicht wesentlich beeinflufst. (Chem.-Ztg. **26**. 730—32. 6/8. Hyg.-chem. Unters.-Station zu Würzburg.) WOY.

Baudoin und Schribaux, *Über ein Verfahren zur Konzentration der Weine.* Die alte Methode des Ausfrierenlassens von W. giebt deswegen keine zufriedenstellenden Resultate, weil das Eis noch 0,5—1,5 % A. und etwas Farbstoff zurückhält und die auf diese Weise konz. Weine rasch verlieren u. nach einigen Monaten die gelbe Farbe eines stumpf gewordenes Weines annehmen. Vff. destillieren daher den Wein bei niedriger Temperatur unter vermindertem Druck u. trennen das Destillat durch eine methodische Abkühlung in 2 Teile, von denen der erste neben etwas W. die Gesamtmenge des A., das Bouquet und die übrigen zu erhaltenden Bestandteile enthält und auf den Rückstand zurückgegossen wird, während der zweite Teil aus W. besteht und entfernt wird. Der wss. Teil besitzt stets eine saure Rk. und enthält ziemlich viel Essigsäure, so dafs schon durch die Entfernung dieses Teiles die umgeschlagenen Weine wesentlich verbessert werden. Bei dieser Art der Konzentration bleibt die Gesamtmenge an A., Zucker, NaCl, K_2SO_4 und Farbstoff erhalten. Dagegen nimmt die Acidität und der Weinsteingehalt ab und mit diesem auch der Gehalt an Extrakt, fixen SS. und Gesamtasche, sowie die Alkalinität der letzteren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 263—65. [28/7.*].) DÜSTERBEHN.

J. Wortmann, *Physiologische Untersuchung über Entstehung des Böcksers der Weine.* Der so bezeichnete, bei jungen Weinen oft noch während, meist aber kurz nach der Gärung auftretende, durch H_2S hervorgerufene faule Geruch u. Geschmack kann durch Zusatz von etwas Schwefel zu gärendem Most künstlich hervorgerufen werden und tritt dann nach KULISCH nicht sofort, sondern meist mehrere Tage nach Beginn der Gärung ein. Vf. suchte zu ermitteln, wie die Einw. der lebenden Hefenzelle auf den im Most an sich unl. Schwefel zu erklären ist. Hierauf bezügliche Verss. ergaben, dafs durch geringen Zusatz von Schwefel die Gärung beschleunigt und frühzeitiger beendet wird. Auf Grund seiner Unterss. gelangt Vf. zu der Ansicht, dafs bei Ggw. von Schwefel in gärendem Most ein Teil des Schwefels durch den gebildeten A. gel. wird, in das Innere der Hefenzelle eindringen kann und hier in H_2S umgewandelt wird. Ein Teil des aufgenommenen Schwefels wird wahrscheinlich zur B. von Protoplasma verwandt, wodurch stärkere Vermehrung der Zellen u. Beschleunigung der Gärung verursacht wird. Doch auch durch rein mechanische Einw. kann das Wachstum der Zellen erhöht werden, indem der in der Fl. fein verteilte Schwefel die Zellen inniger und länger mit der gärenden Fl. in Berührung bringt. (Ber. d. kgl. Lehranst. f. Wein-, Obst- u. Gartenbau. Geisenheim **1900/1901**. 92—98; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31**. 417—18. Juni. Ref. OSTERWALDER.) MACH.

H. Svoboda, *Kunstwein.* Aus Mailand wurde an eine Klagenfurter Weingrofshandlung ein zur Herst. von „Wein" bestimmtes Pulver geliefert, und dies kam zufällig zur zollamtlichen Analyse. Das Pulver war ein sehr ungleichartiges Gemenge von getrockneten Pflanzenteilen, Holzstückchen, Stengeln und Blättern von gelblicher Farbe, in dem sich aufserdem durch einen Teerfarbstoff purpurrot gefärbte Klümpchen und Weinsteinpulver vorfanden. Ein nicht unangenehmer aromatischer Geruch des Weinpulvers deutete auf eine Parfümierung mit irgend einem Ä. oder äth. Öle. Die Pflanzenteile bestanden vorwiegend aus Johannisbrot, Hollunderblüten und -blättern.

Es enthielt 11,56 % W., 15,80 % Asche, 4,38 % Rohfett, 11,36 % Rohproteïn, 12,70 % Rohfaser, 43,20 % sonstige N-freie Stoffe. Der Farbstoff dürfte Methylorange (Orange III, Dimethylamidoazobenzolmonosulfosäure) sein. Für 100 l Wein sollen genommen werden 250 g Weinpulver, 90 l laues W., 2 l roter Weinessig, 3 kg Rosinen, in Ermangelung von solchen 3 kg weifser Zucker, 25 l reiner Spiritus von 95 Volumprozenten. Der nach der Gebrauchsanweisung hergestellte Kunstwein hat einen so fremdartigen Geschmack, dafs er selbst in einem Verschnitte von 1 : 1 noch bemerkbar war. Bei der Analyse zeigte er sich ganz unverkennbar als Kunstwein. (Österr. Chem. Ztg. **5**. 338—41. 1/8. Lab. der landwirtschaftlich-chem. Versuchsstation in Klagenfurt.) WOY.

C. Tonzig, *Über den praktischen Wert der Glykogenreaktion bei frischem und eingepökeltem Fleisch.* Nach einem Überblick über die diesbezügliche Litteratur stellt Vf. zunächst durch Verss. fest, dafs die *Glykogenreaktion* stets, allerdings nicht immer im gleichen Grade, bei *Pferdefleisch* eintritt, unabhängig von der Todesart des betreffenden Tieres. Auch in *Wurst*, die Pferdefleisch, selbst nur in geringen Mengen, enthält, versagt diese Rk. nicht, wie ausgedehnte Versuchsreihen zeigten. Der Wassergehalt, ferner auch Zusätze zur Wurst, wie Konservierungsmittel etc., sind auf die Rk. anscheinend von geringem Einfluſs, auch trat sie noch nach 40, 45, 50, ja in einigen Fällen sogar nach 57 Tagen nach der Zubereitung der Proben ein. Weitere Verss. aber ergaben, dafs auch im *Ochsenfleisch* bei besonderer Ernährung die Glykogenmenge ansteigen, ja die von Pferdefleisch übertreffen kann. Es können also die Jahreszeiten, mit denen einerseits die Ernährung, andererseits der Grad der Beschäftigung geändert wird, indirekt den Glykogengehalt in den Muskeln dieser Tiere beeinflussen. In dieser Weise sind auch nach Vf. die vielfach beobachteten Differenzen in den Befunden verschiedener Analytiker zu erklären. Zur Glykogenbestimmung benutzte Vf. die Methode von BRÜCKE-KÜLZ (vgl. PFLÜGER, PFLÜGER's Arch. **75**. 120; C. **99**. I. 1167), empfiehlt aber an Stelle der dort angegebenen 2 %ig. KOH-Lsg. eine 20 %ige. Das Verschwinden der Glykogenrk. in den Würsten ist nach Vf. auf Symbioseerscheinungen verschiedener Mikroorganismen zurückzuführen, worüber noch nähere Unterss. folgen sollen. (Staz. sperim. agrar. ital. **35**. 417—40. [Juni.] Padua. Hygien. Univ.-Inst.) ROTH.

E. G. Clayton, *Kakaoöle.* Vf. hat fünf verschiedene Proben von Kakaoölen quantitativ auf W., Fett, Theobromin, Caffeïn, Stärke, Proteïde, Maltose, Cellulose, Dextrin, Tannin etc. und Aschengehalt untersucht. In der Asche wurde Alkali, unl. und l. Phosphorsäure, (Si, Fe), bestimmt. Der Proteïnstickstoff schwankte zwischen 1,94 und 3,12 %. Sehr stark variierte der Gehalt an Cellulose und Alkali. Betreffs des näheren sei auf die Tabelle des Originals verwiesen. (Chem. News **86**. 51. 1/8. [15/7.] London.) MITTASCH.

Richard Otto, *Über die klimatischen Einflüsse auf die chemische Zusammensetzung verschiedener Äpfelsorten vom Herbst 1900 im Vergleich mit denselben Sorten vom Herbst 1898.* Die Zus. der vom Vf. untersuchten gleichen Äpfelsorten der Jahre 1898 u. 1900, über die schon früher berichtet wurde (Gartenflora **50**. 259; C. **1901**. II. 361) zeigte sehr auffallende Unterschiede; 1900 trat in der Mehrzahl der Fälle der Termin der Reife bedeutend früher ein, D., Extrakt- u. Zuckergehalt der Moste war höher, und der Gesamtsäuregehalt in fast allen Fällen erheblich niedriger. Die metereologischen Beobachtungen in beiden Jahren ergaben nun, dafs 1900 in den Monaten Juni bis Oktober eine erheblich gröfsere Wärme im Verein mit reichlicheren Niederschlagsmengen zu konstatieren war, so dafs die Frage, ob die Unterschiede in der chemischen Zus. der Äpfel der beiden Jahre durch die verschiedenen Witterungs-

verhältnisse wesentlich bedingt worden seien, zu bejahen ist. (Landw. Jahrbb. 31 605—18. 16/8. [Februar.] Proskau. Vers.-Stat. d. Pomolog. Inst.) MACH.

Pharmazeutische Chemie.

Herbert J. Watson, *Die Sterilisation von Magnesiumcitratlösung.* Vf. sterilisiert die filtrierte Magnesiumcitratlsg. für sich in Flaschen mit dem Citronensäuresirup und dest. W., indem er kleine Wattepfropfen zwischen die Glasstopfen anbringt, 3 Tage hintereinander je 15 Min. lang in einem Autoklaven bei 110° C. Darauf erhitzt er in kleinen Fläschchen von je 2 Drachmen Inhalt 35 grains Kaliumdicarbonat in einem Trockenschrank oder Sterilisator auf 150° C. eine Stunde lang. Sobald die obige Lsg. und die das Salz enthaltenden Gefäfse kalt geworden sind, soll man den Watteverschlufs von jedem vorsichtig entfernen, den Inhalt der kleinen Fläschchen zu der Siruplsg. hinzufügen und die Gefäfse dicht und gut verschliefsen. Die Lsg. ist sehr haltbar, wirkt ohne Beschwerden purgierend und kann als Brausegetränk benutzt werden. (Amer. Journ. Pharm. 74. 345—47. Juli.) PROSKAUER.

L. Barthe, *Über die Gegenwart von Arsenik im offizinellen Glycerin.* Veranlafst durch die Mitteilung von J. BOUGAULT (S. 467), teilt Vf. seine Erfahrungen über den Nachweis von Arsen im Glycerin mit. Er hält die Methode von VULPIUS, welche darin besteht, dafs man zu der zu untersuchenden Probe HCl u. Zn zusetzt und das entwickelte Gas auf ein mit 5%iger Höllensteinlsg. befeuchtetes Filtrierpapier einwirken läfst (Ggw. von As ruft dabei einen gelben, dann schwarz werdenden Fleck hervor), nicht für zuverlässig. Ein Glycerin, welches diese Probe lieferte, erwies sich, nach der MARSH-DENIGÈS'schen Methode untersucht, trotzdem als arsenfrei. Statt des Silbernitrats ist nebenher das Sublimat zu empfehlen, da man AsH_3 von H_2S, welcher ebenfalls im entwickelten Gase vorhanden sein kann, auseinander halten mufs. Die Rk. von ENGEL und BERNARD ist nach Vf. sehr empfindlich, namentlich in der von BOUGAULT beschriebenen Modifikation; sie ist für Arsenik spezifisch, da mittels derselben die Salze des Cu, Pb und Sb keine Ndd. liefern. Sie gestattet ferner, Spuren von Arsen in Antimonsalzen zu erkennen. Merkuri-, Stanni- und Silbersalze werden von der unterphosphorigen S. als weifse Ndd. gefällt. Metallische Reduktionen erhält man damit bei den Wismutsalzen, beim Quecksilbercyanür, bei Chloriden gewisser Edelmetalle (Au, Pt, Pd), aber nicht bei Iridiumchlorür. Für forensische Fälle, oder um Arsen im Glycerin sicher nachzuweisen, empfiehlt es sich, den durch Hypophosphit hervorgerufenen schwarzen Nd. noch durch andere für Arsen charakteristische Rkk. sicherzustellen. (J. Pharm. Chim. [6] 16. 52—55. 15/7.) PROSKAUER.

P. Yvon, *Zucker und Syrupus simplex.* Nach den Unterss., welche Vf. anstellte, enthält der raffinierte Brotzucker, selbst der reinste, immer und, ohne dafs er gefälscht ist, aber infolge des Reinigungsprozesses selbst, sehr geringe Mengen von reduzierendem Zucker, welche beträchtlicher werden in den mechanisch geschnittenen Zuckersorten und in dem Pulver, welches bei dieser Operation abfällt. Noch mehr wie für den einheimischen Rübenzucker trifft dies für den Kolonialzucker zu. Bei der Verwendung eines solchen Zuckers für die pharmazeutischen Zwecke, wie zur Bereitung des Syrupus simplex, enthält letzterer ebenfalls nur in geringer Menge reduzierenden Zucker, wenn die Herstellung sorgfältig u. in der Kälte vorgenommen wird. Dagegen steigt der Gehalt an Glucose in dem durch Kochen an freier Luft bereiteten Sirup. Vf. schreibt der Verwendung von kupfernen Kesseln einen grofsen Einflufs auf die Hydrolyse der Saccharose zu. Zum Nachweise zieht derselbe die Prüfung mittels FEHLING'scher Lsg. der polarimetrischen vor. Vf. geht dann näher

auf die Bereitung des Syrupus simplex und seiner bei der Prüfung zu berücksichtigenden Eigenschaften ein. (J. Pharm. Chim. [6] 16. 97—106. 1/8. [4/6.].)
PROSKAUER.

A. Fromme, *Das Antimorphin Fromme.* FISCHER u. FENDLER sind mit ihren Angaben (S. 659) im Irrtum. Das Antimorphin enthält eine Pflanzenbase, welche dem Morphin sehr ähnliche Rkk. giebt; der ganzen physiologischen Wirkung nach ist das Vorhandensein eines Morphinderivats jedoch ausgeschlossen. Sie unterscheidet sich jedoch auch in gewissen Rkk. vom Morphin. Eine Morphinlsg. giebt mit verd. Eisenchloridlsg. nur himmelblaue Farbe, Antimorphin eine dunkelblaue. Eine Oxydimorphinlsg. wird durch Antimorphin reduziert, durch eine Morphinlsg. nicht. (Chem.-Ztg. 26. 730. 6/8. Stellingen.)
WOY.

Fromme, *Nochmals Antimorphin.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hebt den Unterschied in der Eisenchloridrk. des Antimorphins (dunkelviolett) und Morphins (himmelblau) hervor und behauptet, daſs die Menge des aus dem Antimorphin zu gewinnenden Rückstandes an Alkaloiden nicht ausreiche, um denselben als Morphin „anzusehen" und den Effekt zu erklären, den das Antimorphin de facto hervorbringe. (Pharm. Ztg. 47. 638. 13/8.)
DÜSTERBEHN.

H. Reinhardt, *Über Bismutose.* Es handelt sich um eine eingehende Beschreibung der Bismutose, über deren Darst. und Eigenschaften bereits an anderer Stelle (C. 1901. I. 348 u. 755) berichtet worden ist. (Pharm. Ztg. 47. 637. 13/8. Biebrich.)
DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Neue Anästhetika* (vgl. GOLDSCHMIDT, Chem.-Ztg. 26. 743). — *Antidecubin* ist eine von der Firma FERD. u. WILLY SERRES, Hockdahl-Düsseldorf, vertriebene, mit einer runden Öffnung versehene Schutzplatte aus Filz gegen Durchliegen. — *Benzozon* nennen PARKE DAVIS & Co. in Detroit das *Benzoylacetylperoxyd* von FREER & NOVY (C. 1902. I. 930). — *Hämarrhol* (C. 1902. I. 494). — *Isarol* ist ein von der Ges. f. chem. Industrie in Basel durch Sulfurieren eines aus bituminösem Schiefer gewonnenen Destillationsproduktes dargestelltes Präparat, das 8,5—9,5% S (17—19% in getrocknetem Zustande) enthält, dem Ammonium sulfoichthyolicum der Pharm. Helv. in allen Eigenschaften gleicht und als Ersatzmittel des Ichthyols dienen soll. — *Lintine* ist ein von der Firma JOHNSON & JOHNSON in London in den Handel gebrachtes, in dünne Tafeln gepreſstes Verbandmaterial aus verfilzten Baumwollfasern. — *Pankreatinhaltiger Leberthran* ist eine Lsg. von 1 g Pankreatin (Schuppenform) und je 2 g NaCl u. $NaHCO_3$ in 50 g W., die mit 200 g Malzextrakt und 150 g Leberthran emulgiert ist. (Pharm. Ztg. 47. 638—39. 13/8.)
DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

A. Casali, *Über den Ammoniakgehalt der Meteorwässer und den Blutregen.* Von den in den ersten 3 Monaten 1901 des Nachts im Inneren der Stadt Bologna aufgefangenen, nachstehend bezeichneten Ndd. enthielten an NH_3 pro Liter: Nebel 0,017—0,0697 g, Reif 0,0273—0,0544 g, Schnee 0,00289—0,00935 g, Regen 0,00068 bis 0,01428 g.

Die im sogenannten Blutregen des 10—11. März 1901 suspendierten, gelblichen Stoffe (vgl. SVOBODA, Z. landw. Vers. Wes. Öst. 4. 630 und 964; C. 1901. II. 228 u. 949) wurden vom Vf. gleichfalls analysiert. Sie enthielten 57,75% SiO_2, 34,98% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, 2,22% MgO und 4,87% CaO. Cr, Mn, Ni, As, Cu u. P_2O_5 waren nicht, organische Substanzen und N nur in Spuren vorhanden. Nach Ansicht des

Vf.'s handelt es sich nicht um irdische Staubmassen, sondern um Überreste von entsprechend zusammengesetzten Meteorgesteinen. (Staz. Speriment. Agr. Ital 1901. 833; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 31. 217. April. Ref. MÜHLE.) MACH.

Hjalmar v. Feilitzen, *Welche Veränderung erleidet der Moorboden durch mehrjährige Kultur und Düngung?* Ein typischer Sphagnum-Hochmoorboden, auf dem seit 1892 unter Anwendung von Dünger, Kalk und Sand gute Erträge erzielt worden waren, zeigte, abgesehen von einer Zunahme des Volumgewichtes, die besonders bei den mit Sand gemengten Parzellen auftrat, sehr beträchtliche Zunahme des Gehaltes an P_2O_5, K_2O u. N. Die unbesandete Parzelle gewann mehr P_2O_5 als die besandete, auf der durch gröfsere Ernten mehr verbraucht war. Der K_2O-Gehalt der besandeten Parzelle war gröfser geworden, als der der unbesandeten, wohl durch Löslichkeit des im Sande zugeführten K_2O. Von dem zugeführten CaO war ziemlich viel in den Untergrund gegangen. Die erhebliche Zunahme des N-Gehaltes der Krume machte eine Zufuhr von N-Dünger für normale Ernten nicht entbehrlich. Ein Versinken des Sandes in den Untergrund hatte nicht stattgefunden.

Auch Niederungsmoor, auf dem Verss. mit Sandmischung u. Sanddeckung ausgeführt worden waren, zeigte eine erhebliche Anreicherung an Nährstoffen. Besonders grofs war die Zunahme der oberen Kulturschicht an P_2O_5, die fast ganz in der oberen Schicht absorbiert war, während gröfsere Mengen von K_2O und CaO in die unteren Schichten übergeführt waren. (Svenska mofskulturföreningens tidskrift 1901. 319—29. Jönköping; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 31. 362—65. Juni. Ref. SEBELIEN.) MACH.

Alfred Mitscherlich, *Zur Methodik der Bestimmung der Benetzungswärme des Ackerbodens.* Vf. beschreibt in Ergänzung seiner Methode zur Bestimmung der Benetzungswärme (J. f. Landw. 46. 255 u. 48. 71; C. 98. II. 501 u. 1900. I. 831) ein Trocknungsverf., das, wie Vf. an der Hand ausgedehnter Verss. nachweist, in wesentlich kürzerer Zeit mit äufserst unbedeutenden Fehlern die Erreichung einer absoluten Trockenheit ermöglicht. Vf. benutzt dazu einen mit P_2O_5 beschickten Vakuumexsikkator, der im Dampftopf auf 100° erhitzt wird. Bezüglich der Einzelheiten des Verf. und der näheren Einrichtung der App. mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Landw. Jahrbb. 31. 577—604. 16/8. Kiel. Landw. Inst. d. Univ.) MACH.

Arthur M. Grimm, *Abfälle der Ammoniaksodafabrikation als Dünger.* Die Abfälle, deren Verwendung zu Düngezwecken angeregt wurde, enthalten nach Unterss. der Versuchsstation Otterbach an düngenden Stoffen nur Kalk (frisch 20%, lufttrocken 32%). Eine Kalkung mit diesen Abfällen wird jedoch im Vergleich zu anderen Kalkdüngern infolge der Transportkosten zu teuer, so dafs ihre Verwendung unrentabel erscheint und höchstens in eng begrenzter Nachbarschaft der Fabrik zu empfehlen wäre. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 5. 918—20. Juli.) MACH.

Th. Pfeiffer und **O. Lemmermann**, unter Mitwirkung von **R. Riecke** und **C. Bloch**, *Der Wirkungswert des Stallmiststickstoffs u. seine analytische Bestimmung.* Vff. berichten ausführlich über ihre schon an anderer Stelle (Landw. Vers.-Stat. 55. 129; C. 1901. I. 840) angedeuteten Unterss. Die Bestimmung des in Pepsin unl. N im Stallmist vor u. nach der „Selbstzersetzung“, die durch Verweilen der genügend feucht gehaltenen Mistproben im Thermostaten bei 38—40° während der Dauer der Vegetationsverss. stattfand, geschah durch 48-stündige Digestion von 2 g des bei 55—60° getrockneten und fein gemahlenen Mistes mit 500 g Pepsinlsg. bei Bluttemperatur. Die nach dieser Methode bei 12 Mistproben gewonnenen Daten lassen Beziehungen zwischen Abnahme an Lufttrockensubstanz des Mistes und Abnahme oder Zunahme an pepsinlöslichem N nicht erkennen. Der Gehalt an in Pepsin unl.

N wurde durch die Selbstzers. sehr verschieden beeinflußt, der pepsinlösliche N nahm zuweilen zu, in den meisten Fällen ab. Die Auffindung einer die Wertschätzung des Stallmist-N ermöglichenden Methode hat sich nach den vorliegenden Ergebnissen nicht völlig lösen lassen. Der Vergleich der danach gewonnenen Zahlen mit den durch Topf- und Parzellenverss. ermittelten Ausnutzungskoeffizienten des Stallmist-N ließs wohl zuweilen, aber nicht in allen Fällen Beziehungen zwischen Ausnutzung des Gesamt-N und des bei der Selbstzers. pepsinlöslich werdenden N erkennen. Immerhin besteht eine gewisse Proportionalität zwischen Wirkungswert eines Stallmistes und seinem Gehalt an pepsinl. N nach der Selbstzers.

Daſs im Stallmist während der Selbstzers. meistens eine Abnahme, zuweilen jedoch auch eine Zunahme des pepsinlöslichen N stattfindet, kann als Stütze für die von den Vff. früher ausgesprochene Ansicht gelten, nach der die verschiedenartige Wirkung der Stallmistdüngung durch zwei entgegengesetzt verlaufende Prozesse, Aufschließsung swl. N-Verbb. durch proteolytische Fermente und Festlegung von ll. N-Verbb. durch Organismenthätigkeit, zu erklären ist. Durch diese Prozesse, die in den verschiedenen Mistarten ganz verschieden verlaufen, läſst sich die Veränderlichkeit in der Löslichkeit des N leicht erklären, und da nach ihren Verss. die N-Wirkung sich meistens diesen Prozessen anpaſst, so glauben Vff. zu dem Schluſs berechtigt zu sein, daſs die Vorgänge auch im Boden in ähnlicher Weise verlaufen u. so als die Hauptursache für die verschiedene Wirkung der Stallmiste anzusehen sind. (Mitt. d. Landw. Inst. d. Univ. Breslau **5**. 189—219; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31**. 236—39. April. Ref. Mühle.) Mach.

E. Giustiniani, *Über die Verwendung von ammoniakhaltigen Düngemitteln in Kalkböden.* Vf. stellte fest, daſs aus einem feuchten Gemisch von Sand, $(NH_4)_2SO_4$ und $CaCO_3$ durch einen darüber geleiteten Luftstrom das ganze NH_3 mit einer der Temperatur und dem Gehalt an W. proportionalen Schnelligkeit entführt wird. In sterilisiertem Ackerboden (es wurde Gartenerde mit 20—60% $CaCO_3$ verwendet) sind die Verluste geringer, da das NH_3 zum Teil (40—60%) absorbiert wird. Die Verluste sind vom CaO-Gehalt u. von der Temperatur abhängig. In nicht sterilisiertem Boden finden, obwohl die Oxydation langsam verläuft, nennenswerte Verluste nicht statt. Kulturverss. mit Gerste in Sandboden bei Düngung mit $CaCO_3$ und Ammonsulfat ergaben, daſs nur sehr langsame Nitrifikation erfolgt, und nicht unerhebliche N-Verluste stattfinden. Sind jedoch die Verhältnisse für die Oxydation günstig, so ist die Ammoniakdüngung der mit Salpeter fast gleichwertig. Kalkreiche Böden sollten daher nur dann mit Ammoniaksalzen gedüngt werden, wenn sie stark absorbierend wirken, und in ihnen lebhafte Nitrifikation stattfindet. Leichte Böden, deren CaO-Gehalt nicht über 20% liegt, können noch mit Ammoniak gedüngt werden, wenn sie feucht sind. Bei Anwendung von Thomasmehl und Ammoniaksalz empfiehlt es sich, ersteres etwas früher zu geben, um erst die Umwandlung des CaO in $CaCO_3$ zu bewirken. (Ann. Agronom. **1901**. 462; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31**. 304—5. Mai. Ref. Mühle.) Mach.

M. Gerlach, *Die Wirkung des Salpeter- und Ammoniakstickstoffs.* Vegetationsverss. mit Hafer und Gerste auf schwach lehmigem Sand zeigten, daſs auf einem kali- und natronarmen Boden das Natriumnitrit dem Ammoniaksalz bedeutend überlegen ist und von letzterem erst wieder in der Wirkung erreicht wird, wenn gleichzeitig genügend K_2O oder Na_2O, das bis zu einem gewissen Grade das K_2O zu ersetzen vermag, gereicht wird. Weitere Verss. mit Hafer und Möhren auf einem kalkarmen, humosen Sand ergaben, daſs auch bei Kalkmangel der Nitrat-N überlegen ist, und daſs eine CaO-Düngung bei beiden Formen der N-Düngung erhebliche Mehrerträge hervorruft. Vf. faſst die Ergebnisse seiner früheren und jetzigen Verss., die

fortgesetzt werden sollen, dahin zusammen, daſs bei Ggw. von K_2O, Na_2O und CaO die Wirkung einer N-Düngung in Form von NH_3 oder N_2O_5 nahezu gleich ist, daſs jedoch diese Wirkung bei Mangel der genannten Stoffe sich zu Gunsten der Nitratdüngung ändert. (Jahresber. d. Landw. Vers.-Station Posen **1900/1901.** 11; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31.** 371—73. Juni. Ref. WRAMPELMEYER.) MACH.

P. Wagner, *Die Frankfurter Pudrette.* Der unter dem Namen „Pudrette" von der Firma FRANZ BÖRNER, Frankfurt, in den Handel gebrachte, getrocknete und gepulverte Klärbeckenschlamm der Stadt Frankfurt, von der eine Probe 2,3 % P_2O_5, 1,54 % N und 0,17 % K_2O enthielt, wurde auf den Düngewert seiner N-Verbb. geprüft. Die Wirkung war im Vergleich zu der von Chilesalpeter und Ammonsulfat äuſserst gering, so daſs dem Prod. ein Handelswert nicht beizumessen ist. Das so nährstoffarme und langsam wirkende Prod. ist nach Vf. nur zur Düngung zu gebrauchen, wenn es kostenfrei abgegeben wird und in der Nähe der Erzeugungsstätte angewendet werden kann. Die Bezeichnung Pudrette, gegen deren weitere Benutzung Vf. Schritte gethan hat, ist unzulässig und irreführend. (Mitteil. d. D. L. G. **1901.** 291. Darmstadt; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31.** 383—85. Juni. Ref. MÜHLE.) MACH.

M. Gerlach, *Welchen Einfluſs übt eine Beigabe von Stroh, Torf, Kuhkot etc. auf die Wirkung des Salpeterstickstoffs aus, und wie hat im Berichtjahre das Alinit gewirkt?* Die im Anschluſs an frühere Unterss. ausgeführten Verss. ergaben, daſs eine Beigabe von Stroh die Wirkung des Salpeter-N bedeutend verringerte, daſs Torf neben Salpeter-N den Kornertrag etwas verringerte, den Strohertrag erhöhte, und daſs eine Beigabe von Kuhkot neben Stroh und Salpeter die Erträge fast nicht beeinfluſste, was darauf zurückzuführen ist, daſs eine Infektion des bereits salpeterzersetzende Bakterien enthaltenden Bodens nicht erst nötig war. Anwendung von CS_2 neben Stroh und Kuhkot verursachte eine erhebliche Produktionssteigerung.

Fortgeführte Verss. mit Alinit lieſsen wie die früheren Verss. erkennen, daſs eine Impfung mit Alinit auch unter Zugabe von C-haltigen Nährstoffen die Entw. der Pflanzen (Gerste) nicht gefördert und auch den Ertrag nicht gesteigert hatte. (Jahresber. d. Landw. Vers.-Station Posen **1900/1901.** 22 u. 25; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31.** 435—36. Juli. Ref. WRAMPELMEYER.) MACH.

Kirchner, *Schwefelsaures Ammoniak als Kopfdünger für Wintergetreide.* Vf. berichtet über dreijährige, vergleichende Düngungsverss. mit Weizen, aus denen hervorgeht, daſs bei gleichzeitiger Anwendung des Kopfdüngers der Salpeter überlegen war, daſs jedoch, wenn das Ammoniak einige Wochen früher gegeben wurde, in einem Falle die Wirkung des Ammoniaks nur in der Stroherzeugung unterlegen war, im zweiten Falle jedoch, wohl infolge günstigerer Witterung, in Bezug auf Kornertrag und Gesamtertragswert nicht unerheblich über die des Salpeters hinausging. Eine sehr zeitige Verwendung des Ammoniaks kann zuweilen Schwierigkeiten haben, doch kommt ihm jedenfalls Bedeutung zu, wo eine N-Düngung im Frühjahr von vornherein beabsichtigt ist. (Deutsche Landw. Presse **1901.** 171. Leipzig; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31.** 440—43. Juli. Ref. v. WISSELL.) MACH.

Märcker und **W. Schneidewind**, *Untersuchungen über den Wert des neuen 40%ig. Kalidüngesalzes gegenüber dem Kainit.* Die im Auftrage der D. L. G. von einer Anzahl Versuchsstationen ausgeführten Feld- und Gefäſsverss., die die Fortsetzung früherer Verss. (Arb. d. D. L. G. Heft **56**) bilden, haben gezeigt, daſs für ein und dieselbe Feldfrucht auf schweren und leichten Böden ein und dieselbe Kaliform den Vorzug verdienen kann. Ein richtiges Bild von der Wirkung der einzelnen Kaliformen läſst sich wegen der störenden Einw. der Nebensalze nur durch exakte Feldverss. gewinnen. Die Anwendung von Kainit oder 40%ig. Salz wird sich da-

nach richten müssen, ob die Nebensalze des ersteren den einzelnen Kulturpflanzen mehr nützen oder schaden. Einzelne Gewächse, wie Getreidearten, sind sehr dankbar für die ll. Nebensalze; der Kainit hat hier besser gewirkt als das 40 %ig. Salz, im allgemeinen sind beide K_2O-Dünger zu Getreide einträglich gewesen. Bei den gegen hohe Salzgaben sehr empfindlichen Kartoffeln muſs nach den vorliegenden Verss. dem 40 %ig. Salz der Vorzug gegeben werden, es hat fast überall den Ertrag an Kartoffeln u. Stärke am meisten erhöht. Auch das für die Praxis zu teuere K_2SO_4 hat sich bei Kartoffeln gut bewährt. Bei Zuckerrüben zeigte sich, daſs die neuen hochgezüchteten Sorten sehr unempfindlich gegen hohe Salzgaben sind. Die K_2O-Düngung bewirkte sogar Erhöhung des Zuckergehaltes und erwies sich als sehr gewinnbringend. Dem 40 %ig. Salz, mit dem im allgemeinen dieselben Erfolge erzielt wurden, würde nur dann der Vorzug zu geben sein, wenn eine mechanische Verschlechterung des Bodens zu befürchten ist. (Arb. d. Deutsch. Landw. Ges. **1902**. Heft 67; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31**. 505—7. August. Ref. Böttcher.) Mach.

M. Gerlach, *Die Wirkung des im Tiefstalle und auf dem Hofe gelagerten Düngers.* Aus Vegetationsverss., zu denen ein Tiefstalldünger mit 0,521 % Gesamt-N u. 0,086 % wasserlöslichem N, sowie ein Hofdünger mit 0,446 % Gesamt-N und 0,022 % in W. l. N benutzt wurde, lieſs sich entnehmen, daſs die gleiche Menge des ersteren einen wesentlich höheren Ertrag lieferte als die des Hofdüngers, daſs eine Beidüngung von K_2O u. P_2O_5 die Wirkung beider steigerte, u. daſs der N des Hofdüngers schlechter wirkte als der des Tiefstalldüngers. (Jahresber. d. Landw. Vers.-Stat. Posen **1900/1901**. 24; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31**. 509—10. August. Ref. Wrampelmeyer.) Mach.

M. Gerlach, *Über die Verwendbarkeit von Calciumcarbidrückständen in der Landwirtschaft.* Das eine feuchte, erdige Masse darstellende Versuchsmaterial enthielt 49,52 % nicht gebundenes W., 7,33 % $CaCO_3$, 40,69 % Kalkhydrat u. 0,43 % in HCl Unl. K_2O u. N waren nur in Spuren vorhanden, P_2O_5 u. schädlich wirkende Stoffe lieſsen sich nicht nachweisen. Dem CaO-Gehalt (34,89 %) entsprechend haben die Rückstände nur als CaO-haltiges Düngemittel Bedeutung. Da nach den angestellten Keimungsverss. die Rückstände, wie Ätzkalk auch, die Keimfähigkeit einiger Samen, wie Zuckerrüben und Möhren auch bei Zugabe von geringen Mengen herabdrückt, dürfte es sich empfehlen, sie nicht erst unmittelbar vor der Saatbestellung auszustreuen. Aus den in Vergleich mit Ätzkalk, Scheideschlamm u. Wiesenmergel angestellten Gefäſsverss. ergab sich, daſs die Carbidrückstände ähnlich dem Stückkalk wirken und an dessen Stelle benutzt werden können. Frische und starke Düngungen mit beiden CaO-Formen wirken auf manche Pflanzen, wie Zuckerrüben, Möhren und einige Leguminosen schädlich ein, während andere gegen sie unempfindlich zu sein scheinen. (Fühling's Landw. Ztg. **1902**. 81; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31**. 511 bis 514. August. Ref. Strigel.) Mach.

C. von Seelhorst, *Einfluſs der Bodenfeuchtigkeit auf die Wirksamkeit der Knochenmehlphosphorsäure.* Nach zweijährigen *Vegetationsversuchen*, bei denen die P_2O_5 in Form von Knochenmehlen, Superphosphaten u. Thomasschlacken zu Hafer und Klee im Gemenge gegeben wurde, beeinfluſste ein erhöhter Feuchtigkeitsgehalt des Bodens die Wirkung der Knochenmehl-P_2O_5 nicht, zeigte dagegen bei Anwendung von Thomasmehl- u. Superphosphat-P_2O_5 sehr bemerkbaren Einfluſs. (J. f. Landw. **50**. 167—74.) Mach.

E. Kloepfer, *Ergebnisse von Düngungsversuchen mit schwefelsaurem Ammoniak.* Zur Ermittelung der Rentabilität verschieden starker Düngungen stellte Vf. 1899 eine gröſsere Anzahl von Parzellenverss. mit Kartoffeln, Zucker- u. Runkelrüben an, bei denen neben einer Grunddüngung steigende Mengen von schwefelsaurem Ammo-

niak gegeben wurden. Die erheblichen, auch qualitativ meistens sehr zufriedenstellenden Mehrerträge und die erzielten Reingewinne führen Vf. zu dem Schlufs, dafs sich auch sehr starke Düngungen als äufserst rentabel erweisen, wenn in bezug auf Bodenbearbeitung und Saatauswahl nichts unterlassen wird. Zu einer Bevorzugung des Salpeters liegt keine Veranlassung vor. Die Wirkung des unverbraucht gebliebenen N soll durch Verss. des folgenden Jahres studiert werden. (Fühling's Landw. Ztg. **1900.** 376. Kettwig; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31.** 369—71. Juni. Ref. v. Wissell.)

Mach.

E. Kloepfer, *Beobachtungen über die Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks auf die Nachfrucht.* Auf den im Jahre 1899 benutzten Versuchsparzellen (siehe vorstehendes Referat) wurde Hafer als Nachfrucht gebaut. In allen Fällen zeigte sich eine sehr erhebliche Nachwirkung, die wohl noch stärker gewesen wäre, wenn sofort nach der 1. Ernte eine Winterfrucht hätte eingesät werden können, um den im Herbst gebildeten Salpeter-N zu verwerten. Dasselbe würde auf schwerem Boden, in dem die Nitrifikation sich langsam vollzieht, u. bei geeigneter Witterung der Fall gewesen sein. Der im Acker verbleibende N ist also, analog dem Stallmist-N, nicht wie der Salpeter-N verloren, wenn Regen eintritt, oder die Ernte die Düngung nicht ganz verbraucht hat. (Fühling's Landw. Ztg. **1901.** 154; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31.** 438—40. Juli. Ref. v. Wissell.)

Mach.

Th. Remy und **O. Neumann,** *Kali- und Phosphorsäuredüngungsversuche zu Gerste.* Vff. bezweckten, durch ausgedehnte Feldverss., denen Gefäfsverss. parallel liefen, festzustellen, ob auch auf ärmeren, für den Braugerstenbau zuweilen benutzten Böden eine intensivere K_2O- und P_2O_5-Düngung geboten erscheint. Die neben einer Grunddüngung von schwefelsaurem Ammoniak in Form von 40°/₀ig. Kalisalz und Superphosphat gegebene reichliche Düngung erzielte in fast 50°/₀ aller Fälle Mehrerträge, die die Kosten deckten oder überschritten. Die Düngerwirkung stand nicht immer im Verhältnis zur Nährstoffarmut; eine einseitige K_2O-, bezw. P_2O_5-Düngung machte sich durchschnittlich auf den reichsten und schwersten Böden am besten bezahlt. Auch kommen für die Wirkung neben dem Düngebedürfnis die aufserhalb der Nahrung stehenden Wachstumsbedingungen (physikalische Eigenschaften und Wasserverhältnisse des Bodens) in Betracht. Die gleichzeitig auf denselben Böden angestellten Gefäfsverss. zeigten im allgemeinen eine stärkere Wirkung der Düngungen als die Feldverss. Während die durchschnittliche Erhöhung des Kornertrages bei den Feldverss. durch einseitige K_2O-, bezw. P_2O_5-Zufuhr fast gleich war, war die ertragssteigernde Wirkung der P_2O_5 in den Gefäfsverss. der des K_2O um ein Vielfaches überlegen, eine Erscheinung, für die eine befriedigende Erklärung nicht zu geben ist.

Die detaillierten Ermittelungen zur Feststellung der Qualitätsänderung lassen im allgemeinen erkennen, dafs die Gerste durch die Düngung durchgehends etwas gewonnen hat. Die Verminderung des Eiweifsgehaltes ist, wie zu erwarten war, für den Brauwert der Gerste nicht beträchtlich. P_2O_5-Düngung bewirkte eine Vermehrung der Körnerzahl, ohne das Korngewicht zu erhöhen, während K_2O-Düngung nur von einer Zunahme des Korngewichts begleitet war. Vff. schreiben dies der physiologisch verschiedenen Rolle der beiden Nährstoffe zu. (Blätter f. Gersten-, Hopfen- und Kartoffelbau **1901.** 227. 261. 305 und 337. Inst. f. Gärungsgewerbe; Bied. Centr.-Bl. Agrik-.Ch. **31.** 374—79. Juni. Ref. Falkenberg.)

Mach.

Aumann, *Düngungsversuche mit Kali zu Zuckerrüben im Jahre 1900.* Bei zweijährigen Feldverss. erhielten die Parzellen neben einer Grunddüngung von N u. P_2O_5 das K_2O in Form von Kainit u. 40°/₀ig. Salz. Die Hälfte aller Versuchsfelder reagierte auf K_2O-Düngung. Eine Darreichung des Kainits in 3 Portionen (zweimal als Kopf-

dünger) wirkte besser als einmalige Gabe vor der Bestellung. Das 40°/₀ige Salz erzeugte die gröfste Zuckermenge. Eine Bestimmung des Reinheitsquotienten in der Ernte des 2. Jahres zeigte, dafs auch hierbei das 40°/₀ig. Salz am günstigsten gewirkt hat. Bei seiner Anwendung trat die lästige Krustenbildung auch auf bindigen Böden lange nicht in dem Mafse auf wie bei Rohsalz. (Nach Sonderabdruck. Hildesheim; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 31. 447—49. Juli. Ref. WRAMPELMEYER.) MACH.

B. Schulze, *Freiland- und Gefäfsversuche zur Prüfung des Wertes verschiedener Kalidünger.* In Fortsetzung früherer Verss. (Jahresber. d. Agrik.-Chem. Vers.-Stat. Breslau **1899**. 25; C. **1901**. II. 556) sollte durch Anbau im freien Land und in Gefäfsen der Wert des 40°/₀ig. Kalisalzes gegenüber dem Kainit geprüft werden. 1. Feldversuche. Bei Zuckerrüben war Kainit dem Chlorkalium überlegen, wohl infolge der in trockenen Sommern günstigen Eigenschaft des Kainits, die wasserhaltende Kraft des Bodens zu erhöhen. Bei Kartoffeln wirkte die K_2O-Düngung, besonders beim 40°/₀igen Salz, besser als im Vorjahre. Sie machte sich trotz Depression des Stärkegehaltes um 1—2°/₀ durch die Ertragssteigerung reichlich bezahlt. Die Anwendung von Kainit hat für die dortigen Verhältnisse bei Kartoffeln sehr vorsichtig zu erfolgen und ist am besten ganz zu unterlassen. Bei Gerste erhöhten beide K-Salze den Körnerertrag nach Menge und Schwere, Kainit war überlegen. Auf den Ertrag von Wiesen war der Einflufs der Düngung wechselnd und liefs bestimmte Schlüsse vor der Hand nicht zu. 2. Verss. in Freilandkübeln mit Klee. Das Chlorkalium steigerte den Ertrag sehr erheblich, weit mehr als Kainit und K_2SO_4. Bei genügender Zufuhr von W. ist das KCl des 40°/₀ig. Salzes dem Klee die angenehmste Form der K_2O-Düngung. 3. Vegetationsversuche. Die mit Senf, Hafer, Erbsen und Zuckerrüben angestellten Verss. zeigten auch in diesem Jahre verschiedenartige Wirkungen der K_2O-Dünger. Die Ausnutzung des Kainit-K_2O blieb erheblich hinter der der beiden anderen Formen zurück, am besten wirkte auch hier wieder das K_2O im 40°/₀igen Salze. (Jahresber. d. Agrik.-Chem. Vers.-Stat. Breslau **1900**; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31**. 449—53. Juli. Ref. WRAMPELMEYER.) MACH.

B. Schulze, *Versuche über den Einflufs des Kalkgehaltes des Bodens auf die Entwickelung der Leguminosen in Vegetationsgefäfsen.* Der neben einer ausreichenden Grunddüngung in Form von $CaCO_3$ in steigenden Mengen gegebene Kalk bewirkte im allgemeinen bei einem Gehalt des Bodens von 1°/₀ $CaCO_3$ die beste und kräftigste Entw. Eine Abneigung gegen höheren CaO-Gehalt, wie ihn Lupinen und Seradella zeigen, wurde bei den Versuchspflanzen (Erbsen, Bohnen, Wicken u. Rotklee) nicht beobachtet. (Jahresber. d. Agr.-Chem. Vers.-Stat. Breslau **1900**; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31**. 455. Juli. Ref. WRAMPELMEYER.) MACH.

Oscar Loew, *Über die Abhängigkeit des Maximalertrages von einem bestimmten quantitativen Verhältnisse zwischen Kalk und Magnesia im Boden.* In einer zusammenfassenden Darst. entwickelt Vf. unter Hinweis auf seine früheren Arbeiten (U. S. Departm. of Agric. **1901**. Bull. **1**. 9; C. **1902**. I. 365 und II. 396) und die auf seine Veranlassung von MAY (U. S. Departm. of Agric. **1901**. Bull. **1**. 37; C. **1902**. I. 365), ASO und FURUTA (S. 396 und 397) ausgeführten Unterss. seine in diesen Arbeiten bereits niedergelegten Anschauungen über die physiologische Rolle des Kalkes und der Magnesia für das Pflanzenwachstum, die Abhängigkeit des letzteren von dem Verhältnis der im Boden vorhandenen Menge an CaO und MgO und die Bedeutung dieses Faktors für die Praxis der Landwirtschaft. (Landw. Jahrbb. **31**. 561—76. 16/8. Tokio.) MACH.

O. v. Czadek, **F. W. Dafert** und **Karl Kornauth**, *Fütterungsversuche mit „Marsdenfutter“.* Aus ihren mit Rindern, Schafen, Ziegen, Schweinen, Gänsen und

Enten ausgeführten Verss. folgern Vff., dafs das Marsdenfutter, welches in Amerika nach einem geheim gehaltenen Verf. aus den bei der Gewinnung des Maismarkes abfallenden Maisstengeln etc. hergestellt wird, keine besonders günstige Futterwirkung besitzt. Die Enten nahmen das Futter nicht auf, den Gänsen scheint es auf die Dauer nicht bekömmlich zu sein. Im allgemeinen kann das in der Zus. etwas schwankende Futter gutem Heu gleich erachtet werden, doch halten Vff. den Bezug aus Amerika für zu teuer und unlohnend. Im Inlande hergestellt, könnte es seines grofsen Aufsaugungsvermögens wegen vorteilhaft zur Herst. von Kraftfuttermitteln und besonders als Ersatz für Torf verwendet werden. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 5. 904—17. Juli. Wien. Landw. Chem. Vers.-Stat.) Mach.

W. H. Jordan, **C. G. Jenter** und **F. D. Fuller**, *Studien über die Ernährung von Milchkühen und über die Beziehungen des Milchfettes zum Futter.* Frühere Versuche, die eine wenigstens teilweise B. des Milchfettes aus Kohlehydraten ergeben hatten, sollten fortgesetzt und gleichzeitig der Stoffumsatz und der Nutzwert des Futters studiert werden. Von drei Milchkühen, die verschieden gefüttert wurden, erhielten zwei unter allmählichem Ersatz eines fett-, bezw. proteïnreichen Kraftfuttermittels durch ein anderes fett-, bezw. proteïnarmes ein allmählich geändertes, aber in der Gesamtmenge der verdaulichen Nährstoffe gleiches Futter. Die Verdaulichkeit der einzelnen Futtermischungen zeigte ziemliche Übereinstimmung. Die Ansicht, dafs ein an Nährstoffen, besonders an Kohlehydraten allzu reiches Futter eine geringere Ausnutzung, besonders des Proteïns, verursacht, wurde insofern bestätigt, als bei Ersatz von Weizenkleber durch Reismehl eine Abnahme in der Verdaulichkeit der organischen Substanz zu konstatieren war; das Proteïn war nach Entziehung des Klebers weniger verdaulich. Bezüglich des Einflusses des Futters auf die Milch läfst sich aus den Verss. nicht folgern, dafs eine gröfsere oder geringere Zufuhr von Fett oder Proteïn irgend welche Änderungen in der Zus. der Milch verursacht.

Vff. schliefsen ferner aus ihren Verss., dafs wenigstens ein Teil des Milchfettes aus den Kohlehydraten, direkt oder indirekt, gebildet worden sein mufs, da die Fettmenge der Milch gröfser, als die des Fettes war, u. bei Berücksichtigung des Harnstickstoffs auch das verdaute Proteïn (Fettfaktor zu 51,4 angenommen) nicht zur B. des Milchfettes ausreichte, auch wenn man ein gleichzeitiges Zusammenwirken beider Nährstoffe annimmt. Beziehungen zwischen dem Umsatz des Proteïns im Körper und der Milchtrockensubstanz oder dem Milchfett liefsen sich nicht feststellen. Der Überschufs des verdauten Proteïns über die in der Milch produzierte Eiweifsmenge wird nach den Vff. nicht im Körper angehäuft, sondern in einfachere Verbb. zerlegt. Erhöhungen, bezw. in gewissen Grenzen bleibende Verringerungen des Proteïns im Futter sind ohne direkten Einflufs auf die Milchproduktion und bewirken nur eine gröfsere oder geringere Zers. des Proteïns im Körper.

Vff. bestimmten des weiteren den Wärmewert der Einnahmen und Ausgaben. Die ausführlich erörterten Ergebnisse lassen erkennen, dafs der Wärmewert des Harns in keinem Verhältnis zu seinem N-Gehalt steht, da jedenfalls bei Verringerung des letzteren eine Vermehrung anderer den Wärmewert beeinflussender Stoffe eintritt. Der Wärmewert des Futters zeigte, wenn die Energieverluste durch Methangärung nicht berücksichtigt wurden, zwischen den durch Verbrennung bestimmten und den nach Rubner berechneten Werten keine grofsen Differenzen. Von dem nutzbaren Wärmewert des Futters wurden über 40% zur Erhaltung des Tieres und über 30% zur Erzeugung der festen Bestandteile der Milch verbraucht. Der Überschufs von $^1/_4$ bis $^1/_5$ wird nach Ansicht der Vff. zur Förderung der Milchabsonderung verwendet. (New-York Agrikult. Exper. Stat. Bull. 197. Oktober 1901. New-York. Landw. Vers.-Stat.; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 31. 465—75. Juli. Ref. Honcamp.) Mach.

Fr. Lehmann, *Versuch über proteïnarme Fütterung.* Zur Lösung der Frage nach der unteren Grenze der den Tieren bei der Mast zu reichenden Proteïnmenge, die erhöhtes Interesse verdient, da nach den neueren Forschungen auch Rationen mit weitem Nährstoffverhältnis normale Fettmengen produzieren können, unternahm Vf. einen Mastvers. an je vier Hammeln. Die erste Abteilung erhielt neben einem aus Heu u. Trockenschnitzeln bestehenden Grundfutter Baumwollensaatmehl (Nährstoffverhältnis 1 : 5), die zweite Mais (Verhältnis 1 : 12). Die in beiden Fällen gleich grofse Gewichtszunahme kann als Beispiel für die normale Mastwirkung von Rationen mit einem nach heutigen Vorstellungen abnorm weiten Nährstoffverhältnis gelten. (Landw. Jahrbb. **30**. Ergänzungsband II. 162; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31**. 462 bis 464. Juli. Ref. HONCAMP.) MACH.

Oscar Hagemann unter Mitwirkung von **J. Huth** und **R. H. Stein**, *Über die Einwirkung von Kolafutterstoff auf Milchkühe.* Die noch wenig geklärten Einflüsse, welche durch gewisse chemische Substanzen in sehr kleinen Quantitäten, wie die Substanzen der Schilddrüse, der Geschlechtsdrüsen etc., auf den tierischen Stoffwechsel ausgeübt werden, und die Frage, ob die Milchergiebigkeit durch Darreichung gewisser die Sekretion anregender Reizstoffe erhöht werden könnte, wie es z. B. bei der Rübenmelasse der Fall zu sein scheint, veranlafste einen Fütterungsvers. mit dem von der Altonaer Nährmittel-Gesellschaft als Milchmittel in den Handel gebrachten Kolafutterstoff. Das neben einem gleichbleibenden Grundfutter einer Milchkuh in Gaben von 20 g täglich gereichte Produkt enthielt 11,27 % W., 21,02 % Reinasche, 6,03 % Rohproteïn, 3,02 % Reinproteïn, 13,32 % Rohfaser und 48,36 % N-freie Extraktstoffe. Der in 3 Perioden angeordnete Vers., bei dem in der zweiten Periode das Kolafutter gereicht wurde, konnte nicht ganz zu Ende geführt werden, da das Tier in der dritten Periode erkrankte. Aus den Versuchsergebnissen läfst sich erkennen, dafs das Kolafutter appetitreizende Wirkung besitzt, doch wurde diese günstige Wirkung durch ungünstige Beeinflussung der Verdauungskoeffizienten mehr als aufgehoben. Eine geringe günstige Wirkung auf die Milchsekretion scheint nachgewiesen zu sein; während sonst in dem späten Laktationsstadium, in dem die Kuh sich befand, innerhalb der dreiwöchigen Versuchsdauer eine Abnahme der Sekretion hätte eintreten müssen, blieb sie hier konstant. Die Unterss. sollen fortgesetzt werden. (Landw. Jahrbb. **31**. 519—27. 16/8. Bonn-Poppelsdorf. Tierphysiolog. Inst. d. Landw. Akad.) MACH.

Analytische Chemie.

Mansier, *Filtrierpapier als Fehlerquelle in der analytischen Chemie. Festhalten chemischer Substanzen auf dem Papier und der Faser.* Es giebt Substanzen, welche von der Faser so fixiert werden, dafs man ihr dieselben durch Lösungsmittel nicht mehr entziehen kann. Zu diesen Stoffen gehören gewisse Farbstoffe, wie Methylenblau u. Eosin. Diese Wirkung der Papierfaser hat einige Ähnlichkeit mit derjenigen der Tierkohle. Vf. konnte z. B. beobachten, dafs verdünnte Natronlsgg. nach ihrer Filtration einen schwächeren Titer besafsen als vor der Filtration.

Es wurde eine Reihe von chemischen Verbb. in ihrem Verhalten dem Filtrierpapier gegenüber untersucht. Letzteres war mit verd. HCl und destilliertem Wasser gehörig ausgewaschen worden. Ein derartig vorbehandeltes Papier von 0,15 m Durchmesser vermochte eine n. Natronlauge um $^1/_{20}$ ihres Titers zu erniedrigen; bei verdünnteren Lsgg. war die Abnahme eine noch viel gröfsere. Kalilauge und Ammoniak wurden ebenfalls von der Faser festgehalten. Man kann annehmen, dafs sich die Cellulose diesen Basen gegenüber wie eine S. verhält. Übereinstimmende Resultate erhielt Vf. bei Verwendung des sog. PRAT-DUMAS'schen Filtrierpapiers. Ge-

ringer war die Fixierung des Alkalis, wenn man das Papier, anstatt es ganz einzutauchen, in Streifen schnitt und diese an einem Ende in die Lsg. eintauchte. In gleicher Weise wie Filtrierpapier verhielt sich auch ein Wattebausch. Kalk- und Barytlsgg. nahmen ebenfalls an Alkalität nach Berührung mit Filtrierpapier ab, und selbst auch bei den Alkalicarbonaten liefs sich das gleiche feststellen. Während das Kochsalz von der Faser nicht fixiert wird, ist dies beim Calciumchlorid u. Sublimat zu konstatieren gewesen. — Das Phenol scheint ebenfalls die Fähigkeit zu besitzen, von der Faser und auf dem Papier festgehalten zu werden. — Von den Alkaloiden untersuchte Vf. das Morphinhydrochlorid, das neutrale Chininsulfat u. das Strychninsulfat; bei allen dreien wurde Fixation auf der Faser beobachtet. (J. Pharm. Chim. [6] **16**. 60—64. 15/7.) PROSKAUER.

Mansier, *Filtrierpapier als Fehlerquelle in der analytischen Chemie. Ungleiche Verteilung, auf dem Papier, von Lösungen durch Kapillarität.* (Schlufs d. vorsteh. Ref.) Vielfach benutzt man das Betupfen von Filtrierpapier, um die Ggw. von gewissen Substanzen in einer Lsg. durch ein Reagens nachzuweisen, u. um überhaupt Rkk. in kleinem Mafsstabe auszuführen. Vf. zeigt, dafs beim Betupfen von Filtrierpapier mit dem Reagens und, in der Nähe der betupften Stelle, mit der zu analysierenden Lsg. derart, dafs ihr Inhalt sich berührt und beide Fll. ineinander übergehen, es zu keiner Wirkung zwischen den Elementen kommen kann, wenn die Tropfen nicht tief ineinander eindringen. Viel besser fällt die Rk. mit sehr verd. Lsgg. aus, die nicht auf der Cellulose festhaften. Das Kaliumjodid wird völlig vom Bleiacetat, das Ferrocyanid und Antipyrin durch das Eisenchlorid verdrängt, aber nicht das Bleiacetat durch das Jodid und das $FeCl_3$ durch das Ferrocyanid. Es kommt also darauf an, in welcher Weise und Reihenfolge man die Lsgg. auf dem Papier aufeinander einwirken läfst. — Was die Imprägnation der Papierstreifen durch Kapillarität anlangt, unabhängig von „der neutralen Zone" auf denselben, so hat sich gezeigt, dafs die Verteilung der verschiedenen Stoffe eine sehr ungleichmäfsige wird. Taucht man einen Streifen von „Chardinpapier" in eine 1%ig. Lösung von Morphinchlorhydrat ein und untersucht nach dem Trocknen die einzelnen Abschnitte, so findet man im oberen Teile viel mehr Morphin, als im unteren, unmittelbar über dem in die Fl. tauchenden Teile. Die dazwischen liegenden Zonen enthalten Alkaloidmengen, die sich nach oben hin allmählich vermehren. Befindet sich das Papier während des Zerschneidens noch im feuchten Zustande, so ist die Verteilung der Base in demselben gerade die entgegengesetzte. Glucoselsg. verhielt sich ebenso. Sehr gut kann man diese Erscheinung an gefärbten Salzlsgg. ($CoCl_2$, Kupferacetat, Uranacetat) beobachten.

Die Beobachtungen fordern zur Vorsicht bei gewissen analytischen Arbeiten, wie Nachweis von Alkaloiden, Verwendung titrierter Lsgg., auf und empfehlen die Benutzung möglichst kleiner Filter. — Die Thatsache von der ungleichmäfsigen Verteilung der chemischen Substanzen in der Papierfaser liefse sich vielleicht zur Anhäufung derselben aus verd. Lsgg. verwenden. Das Sublimatpapier des Arzneibuches wird stets weniger $HgCl_2$ enthalten als die Lsg., und ferner wird man bei der Bestimmung von medikamentösen Stoffen, welche die Faser imprägnieren, berücksichtigen müssen, dafs dieselbe einen Teil davon völlig unl. macht. (J. Pharm. Chim. [6] **16**. 116—20. 1/8.) PROSKAUER.

A. Coppalle, *Zur Prüfung der Flufsmittel bei der Untersuchung silberhaltiger Bleiglanze.* In einem Falle erwies sich der verwendete Borax erheblich silberhaltig. Das Silber, 240 g pro Tonne entsprechend, war im Borax sehr ungleichmäfsig und in metallischer Form verteilt, es rührte vermutlich aus der zur Entwässerung benutzten Schale her. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 291—92. 15/8.) WOY.

Pietro Pagnini, *Über die Griefs'sche Reaktion.* Zum Nachweis minimalster Mengen von *Nitriten* im Trinkw. dient die GRIESS'sche Rk., und zwar benutzt man die B. von *Sulfoazobenzol-α-naphtylamin*, $C_6H_4(SO_3H)N : NC_{10}H_6NH_2$, indem man das zuerst durch Einw. von salpetriger S. auf Sulfanilsäure entstehende Sulfoazoderivat mit Naphtylamin verbindet. Vf. hat nun nitrithaltiges u. mit dem GRIESS'schen Reaktiv behandeltes W. bei Ggw. einiger gereinigter u. entfetteter Wollfäden gekocht, wobei dieselben eine gelbliche Farbe annehmen, und diese alsdann in ammoniakal. W. gebracht. Der hieraus isolierte und in bekannter Weise gereinigte Farbstoff, das Sulfoazobenzol-α-naphtylamin, bildet feine Krystalle, ohne F., l. in W., A. und Aceton, sll. in verd. NH_3, welch' letzteres dabei eine fuchsinrote Färbung annimmt. Konz. H_2SO_4 wird durch den Farbstoff blau, bei Verdünnung mit W. rot gefärbt, während seine wss. Lsg. auf Zusatz von verd. HCl und auch Essigsäure eine prächtige Rotfärbung annimmt. Vf. empfiehlt, zum besseren Nachweis von Nitriten nach der beschriebenen GRIESS'schen Rk. den gebildeten Farbstoff in der angegebenen Weise mittels Wolle zu fixieren und bei quantitativen, kolorimetrischen Bestimmungen, statt wie bisher mit dem GRIESS'schen Reaktiv behandelte Lsgg. von KNO_2 oder $AgNO_2$, solche von Sulfoazobenzol-α-naphtylamin in mit H_2SO_4 angesäuertem W. zu benutzen. (Staz. sperim. agrar. ital. **35**. 496—99. [Juni.] Siena. Städt. chem. Lab.) ROTH.

Dauvé, *Darstellung von titrierten Schwefelsäurelösungen mittels Elektrolyse.* Man weifs, dafs man mittels Elektrolyse Kupfer in einer Lsg. von Kupfersulfat bestimmen kann. Es lag nahe, diesen Prozefs zur Bereitung einer titrierten Schwefelsäure zu verwenden, indem man eine so grofse Menge von Kupfersulfat der Elektrolyse unterwirft, dafs sich dabei eine Schwefelsäure von bestimmtem Titer abscheidet. Ein derartiger Vorschlag ist von HART u. CROASDALE (J. of anal. Chem. **4**. 424) gemacht worden. Vf. hält aber dieses Verf. für ungenau, da die Zunahme der Kathode, an welcher sich das Kupfer abgelagert hat, der Quantität der freigewordenen Schwefelsäure keineswegs genau entspricht. (J. Pharm. Chim. [6] **16**. 65—66. 15/7.) PROSK.

Auguste F. Leuba, *Nachweis von Jod und Brom in Gegenwart von Hyposulfiten.* Man fällt das Hyposulfit durch einen kleinen Überschufs von Bleinitrat aus, kocht einige Minuten, filtriert und weist das Halogen im Filtrat nach. Das gebildete Jodblei ist in sd. W. genügend l. Brom wird durch die starke Rotfärbung bei Zusatz von Fluoresceïn zu der durch NaOH alkal. gemachten Lsg. erkennbar. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 298—99. 15/8. Anal. Lab. der Univ. Gent.) WOY.

A. Coppalle, *Die analytische Kontrolle der Schwefelbariumfabrikation.* Man begnügt sich meist damit, das Schwefelbarium durch Salzsäure zu zersetzen u. das als $BaSO_4$ bestimmte Barium auf Schwefelbarium umzurechnen. Hierdurch können jedoch unter Umständen sehr grofse Irrtümer über den Gehalt des Fabrikats entstehen. So waren in einem Falle statt der ermittelten 57% Schwefelbarium nur 33% wirklich vorhanden. Man sollte daher nur die wss. Lsg. der Probe zur Bestimmung des Bariums benutzen. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 290—91. 15/8.) WOY.

P. Behrend und **H. Wolfs**, *Untersuchungen über die Zusammensetzung und die Beschaffenheit des Butterfettes aus der Milch einzelner Kühe.* In Hohenheim ist ein Rassestall eingerichtet worden. Hierdurch hatten die Vff. Gelegenheit, die Milch einzelner Kühe verschiedener Rassen fast ein Jahr lang untersuchen zu können. Bei gleicher Fütterung, Pflege u. Wartung konnten hierbei die Rasseeigentümlichkeiten gut zum Ausdruck kommen, ebenso der Einflufs der Laktation u. des Futterwechsels. Zur Unters. kam die Milch von 10 Kühen, u. zwar 2 Jersey, 1 Angler, 1 Allgäuer, 1 Ostfriese, 1 Limpurger, 1 Rosensteiner und 3 Simmenthaler Rasse. Das gesamte

Gemelke je einer Kuh, die erste Zeit nach Abend- und Morgenmilch geschieden, wurde verbuttert und analysiert. Als sich zeigte, dafs der Unterschied in der Zus. des Butterfettes aus der Abend- u. Morgenmilch nicht so hervortretend war, wurden beide vereinigt verbuttert. Die Winterfütterung bestand bei den Simmenthaler Kühen aus Heu, Biertrebern, Malzkeimen u. Runkelrüben, bei den übrigen aus Heu, Malzkeimen u. Getreideschrot, die Grünfütterung ziemlich gleichmäfsig aus Luzerne, Rotklee, grünen Wicken, neben etwas Weidefutter. Im ganzen wurden 62 Einzelverss. ausgeführt.

Die FF. der Butterfette wechselten von 31,8 - 32,8°. Es scheint hier mehr eine individuelle als eine Rasseeigentümlichkeit mitzuspielen, auch waren durchgreifende Unterschiede zwischen Morgen- und Abendmilch nicht feststellbar, ebenso nicht beim Übergang von der Winter- zur Grünfütterung u. umgekehrt, noch eine deutliche Abhängigkeit von der Laktationsperiode. Die Refraktion des Butterfettes ist lange nicht so individuell verschieden, wie die FF. waren, so dafs also bei gleicher Fütterung die Butterfette sehr verschiedenen F., aber nahezu den gleichen Brechungsindex zeigten. Morgenmilch hatte niemals höhere Refraktion als Milch vom Abend vorher. Durch Grünfütterung wird klar ersichtlich Butter mit einer relativ hohen Refraktometerzahl erzeugt. Die Anzeigen gingen von 40,2—47° bei 40° C. Von 22 Beobachtungen einer Versuchsreihe lagen 19 = 86°/₀ über der als Maximalwert für reine Butter angenommenen Zahl 44,2. Zur Bestimmung kann die beim Soxhlet'schen Verf. erhaltene äth. Fettlsg. unbedenklich genommen werden.

Die Reichert-Meissl'sche Zahl kann zwischen Abend- und Morgenmilch recht merklich verschieden sein, bis um 3 Einheiten. Der Einflufs des Futters auf diese Zahl ist nicht so auffallend hervorgetreten, wie erwartet worden war. Die Unterschiede beim Futterwechsel waren weder sehr hoch, noch stets in einer Richtung liegend. Die Rosensteiner Kuh gab die Maximalzahl 22,9, die Minimalzahl 18,5. Mehrere, nach 18 Monaten nochmals untersuchte Restproben lieferten genau die alten Zahlen. Die Hübl'schen Jodzahlen gingen von 20,2—49,1. Die Abendmilch hatte allermeist eine höhere Jodzahl als die Morgenmilch, bis 8 Einheiten. Grünfutter erhöht die Jodzahl ganz augenscheinlich, ohne dafs aber gleichzeitig eine Erniedrigung des F. eingetreten wäre. Die Köttstorfer'sche Verseifungszahl war 218,4—235,5, 14 mal unter 220, 8 mal unter 221,0, so dafs auch die Unterschreitung dieser Zahl nicht als untrügliches Zeichen eines Margarinezusatzes gelten kann. Übergang zum Grünfutter erniedrigte die Verseifungszahl sehr merklich, in einem Falle von 237,4 auf 221,2. Dem Ansteigen der Jodzahl entsprach ein Fallen der Verseifungszahl. Die Hehner-Zahl war 83,9—90,8, in 8 von 62 Fällen lag sie über 90.

Nach dem Ausfall der Unterss. drängt sich die Ansicht auf, dafs das Butterfett aus einer gröfseren Anzahl von einzelnen Verbb. besteht, als man nach den bisherigen Angaben in der Litteratur anzunehmen geneigt ist, u. dafs diese Einzelbestandteile für sich in verschiedenem Grade wechseln, so dafs ein vollkommener Parallelismus zwischen irgend welchen 2 Eigenschaften des Butterfettes nicht besteht. Gewisse Beziehungen sind schon erwähnt worden. Ersichtlich war ferner ein Sinken der Reichert-Meissl'schen Zahl bei steigendem F. und steigender Refraktion, während die Jodzahl mit letzterem steigt. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 5. 689—719. 1/8. Lab. d. technol. Inst. d. landw. Akad. Hohenheim.) Woy.

Mario Malacarne, *Über ein neues Surrogat für Kakaobutter.* Sogen. *Kakaolin*, das von allen Surrogaten wohl am ehesten in seinen äufseren Eigenschaften der echten Kakaobutter nahe kommt, ist bei Verfälschungen leicht nachzuweisen, da seine hauptsächlich in Betracht kommenden Konstanten, wie F. der Fettsäuren, Verseifungszahl und vor allem Hübl'sche Jodzahl, so sehr verschieden von den Konstanten reiner Kakaobutter sind. F. des Kakaolins 29—33°, meist 29—30°, F. der

Fettsäuren 28—30° (bei der Kakaobutter liegt der letztere nach DE NEGRI u. FABRIS zwischen 48—50°). Die ZEISS-WOLLNY'sche Refraktometerzahl beträgt für Kakaolin 35° bei 40°, die Säurezahl 0,56—0,67, die REICHERT-Zahl (5 g Substanz) 2,8—4,0, die Jodzahl 4,2—5 (für Kakaobutter 32—37) u. die Verseifungszahl 248—257. Nach der Ansicht des Vf.'s ist Kakaolin nichts weiter als ein *Kokosfett*, das in geeigneter Weise fast vollständig von den freien Fettsäuren und von einem Teil der Glyceride mit flüchtigen SS. befreit worden ist. (Giorn. Farm. Chim. 51. 347—49. August.) ROTH.

F. Telle, *Schnelle Analyse von Seifen.* Man löst die Seife (2 g) in 50—60 Tln. h. W., zers. die Lsg. in einem Maisgefäfse mit 10 ccm n. HCl und schüttelt die Fettsäuren mit Ä. aus, die man durch Verdunsten des von der wss. Schicht getrennten Ä. gewinnt und wägt. In der wss. Lsg. wird der Überschufs der freien HCl titrimetrisch ermittelt und so der Gehalt an gesamtem Alkali festgestellt. Die freien Alkalien (Carbonat u. Hydroxyd) werden nach einer Modifikation der Methode von DIVINE (Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 693; C. 1900. II. 1038) bestimmt, indem statt der n. Stearinsäurelsg. eine annähernd $^1/_{10}$n. alkoh. Lsg. von Ölsäure (28,2 g im Liter) verwendet wird. In einen 300 ccm fassenden ERLENMEYER-Kolben werden 20 ccm davon mit 50 ccm A. von 90%, in einen anderen Kolben 2 g der Seife und 20 ccm von der $^1/_{10}$n. Ölsäurelsg. und 50 ccm des gleichen A. hineingebracht; das letztere Gemisch wird am Rückflufskühler auf dem Wasserbad $^1/_2$ Stde. erhitzt. Beide Lsgg. werden dann mit $^1/_{10}$n. Natronlauge titriert (Phenolphtaleïn). Aus der Differenz der beiden Titrierungen läfst sich der Gehalt an freiem Alkali als Na_2O oder K_2O oder Na_2CO_3 oder K_2CO_3 berechnen. (J. Pharm. Chim. [6] 16. 121—25. 1/8. Reims.) PROSKAUER.

P. Carles, *Zur Untersuchung von Weinstein und Weinhefen, ein Vergleich der empirischen und wissenschaftlichen Methoden.* In Frankreich stehen zur Weinsäurebestimmung 3 Arten von Methoden zur Verfügung: Die Methoden von KLEIN und TSCHERMACHER, welche nur die in Form von Weinstein vorhandene Weinsäure ergeben, die Methoden von GOLDENBERG und CARLES, welche den Gesamtweinsteinsäuregehalt geben, also auch die an Kalk gebundene Weinsäure, und die Krystallisationsmethode, deren Resultate sich in der Mitte der vorigen beiden Methoden halten.

Diese letzte Methode ist ganz unzuverlässig, giebt stets stark verunreinigte Krystalle, welche z. B. bei Weinhefen etwa 82%, bei Weinstein etwa 94% reinen Weinstein enthalten, und hängt aufserdem von der Zimmertemperatur ab.

Für alle Parteien zufriedenstellende Resultate können nur die zweiten, wissenschaftlichen Methoden geben. (Ann. Chim. anal. appl. 7. 287—90. 15/8.) WOY.

Cari-Mantrand, *Stummgemachte Moste und Dessertweine, ihre Unterschiede und Analyse.* Ein französisches Edikt vom 20/3. 1902 belegt stumm gemachte Moste im Gegensatz zu Dessertweinen mit einer besonderen Steuer. Es ist sehr fraglich, ob man beide Arten von Süfsweinen in jedem Falle wird genügend sicher unterscheiden können. Ihrer Bereitung nach haben erstere überhaupt keine Gärung durchgemacht, während die eigentlichen Dessertweine gegoren haben, wobei die Gärung schliefslich durch die Höhe des gebildeten A. oder durch Alkoholzusatz zum Stillstand gekommen ist. Ein Unterscheidungsmerkmal könnte der geringe zuckerfreie Extrakt und die geringe S. im Moste sein. Die Unterschiede werden besonders auffällig, wenn man die vom A. befreiten und auf das alte Volum aufgefüllten Weine mit Bierhefen vergärt und dann die vergorenen Fll. analysiert. (Mon. scient. [4] 16. 587—90. August.) WOY.

Adolf Jolles, *Ein vereinfachtes Verfahren zur quantitativen Eiweifsbestimmung.* Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und darauffolgender Zers. mit NaOBr liefert jeder

Eiweifskörper einen bestimmten, nahezu konstanten Prozentsatz an Stickstoff, so dafs man umgekehrt durch Bestimmung des in dieser Weise abgeschiedenen N und Multiplikation seines Gewichts mit einem bestimmten, konstanten Faktor den Eiweifsgehalt der zu untersuchenden Substanz berechnen kann. Die quantitative Eiweifsbestimmung im *Harn* gestaltet sich wie folgt: Man säuert ein bestimmtes Volum möglichst frischen Harns mit wenigen Tropfen verd. Essigsäure schwach an, versetzt mit etwas NaCl-Lsg. und erhitzt bis zum Sieden; der Nd. wird abfiltriert, mit h. W. chlorfrei gewaschen, mit 5 ccm H_2SO_4 (D. 1,4) und einer 0,8%igen $KMnO_4$-Lsg. gekocht, abgeschiedener Braunstein durch einige Körnchen Oxalsäure in Lösung gebracht, unter Kühlung mit 33%iger NaOH alkalisch gemacht, die Flüssigkeit im Schüttelgefäfs eines Azotometers mit NaOBr versetzt und das Volum des entwickelten N gemessen. Das in der üblichen Weise festgestellte Gewicht des N, multipliziert mit 7,68, giebt das Gewicht des im Harn enthaltenen Eiweifses. — Die Methode beansprucht bei einiger Übung ca. 3—3½ Stunden. (Monatshefte f. Chemie **23**. 589—98. 31/7. [17/4.*] Wien. Chem.-mkr. Lab. von M. u. AD. JOLLES.) HENLE.

Rudolf Woy, *Über Pflaumenmus.* Vf. teilt die Ergebnisse einer Unters. von 3 Pflaumenmussorten mit, von denen eine Probe eine Handelsware, die beiden anderen Hausmacher-Pflaumenmus waren. Die Proben hatten 4,80 — 4,76 — 3,87% in W. unl. Teile, 48,55 — 50,32 — 37,29% in W. l. Teile, 46,65 — 44,92 — 58,84% W., 1,53 — 1,50 — 1,28% Mineralbestandteile, 0,19 — 0,23 — 0,15% Phosphorsäure, 1,49 — 1,59 — 1,94% freie S. als Äpfelsäure, 32,23 — 34,53 — 25,08% reduzierende Stoffe als Invertzucker berechnet, 14,7 — 15,1 — 14,8 ccm n. Alkalität der Asche. Die 10%ige Lsg. polarisierte im 200 mm-Rohr bei 20° C.: —0,33°, —0,22°, —0,22° SV. (Z. öffent. Ch. **8**. 270—71. 30/7. [26/6.] Breslau.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 8k. Nr. 134559 vom 4/4. 1901. [29/8. 1902].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von unvergrünlichem Oxydations- oder Dampfschwarz.* Ein nicht wie das *Anilinschwarz* vergrünendes Schwarz wird erhalten, wenn man die leicht oxydierbaren, primären, sekundären oder tertiären Amido- oder Amidooxyderivate der Diphenylaminreihe oder deren Homologe wie das *p-Amido-p-oxydiphenyl-* oder *-phenyltolylamin*, das *Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenyl-* oder *-phenyltolylamin*, das *p-Amidodiphenylamin*, das *p-Amidomethyldiphenylamin*, das *Diamidodiphenylamin* u. das *Dimethyldiamidodiphenylamin* auf der Faser im Färbe- oder Druckwege oxydiert. Das erhaltene Schwarz ist vollkommen echt, u. das Verf. bietet dem gebräuchlichen Anilinschwarz gegenüber mancherlei Vorteile.

Kl. 12i. Nr. 133713 vom 23/7. 1898. [29/8. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.* Um eine annähernd quantitative Ausbeute an Schwefelsäureanhydrid bei dem Verf. gemäfs Patent 113932 (vgl. C. **1900**. II. 792) ohne besondere Kompression der Gase zu erzielen, wird das genannte Kontaktverfahren unter Anwendung des Reaktionsapparates gemäfs Patent 119059 (vgl. C. **1901**. I. 865) ausgeführt.

Kl. 12i. Nr. 133933 vom 27/2. 1901. [29/8. 1902].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Ab-*

sorption von Schwefelsäureanhydrid. Um eine glatte Absorption der Anhydriddämpfe zu erzielen, werden dieselben mit einer Schwefelsäure in innige Berührung gebracht, welche durch regulierbare Verdünnung dauernd bei der Konzentration von 97—99% H_2SO_4 erhalten wird (vgl. Patent 133247; C. **1902**. II. 410). Eine solche S. gestattet auch das Arbeiten in *gufseisernen Gefäfsen*, da diese bei der genannten Konzentration sehr wenig angegriffen werden.

Kl. 12k. Nr. 134289 vom 25/11. 1900. [29/8. 1902].

Adolph Frank, Charlottenburg, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Cyanamidsalzen.* Cyanamidsalze (z. B. gemäfs Patent 108971 aus Luftstickstoff erhalten, vgl. C. **1900**. I. 1120), geben bei der Einw. von Wasserdampf bei höherer Temperatur nahezu 97% des vorhandenen Stickstoffs als *Ammoniak* ab; hierauf beruht das neue Verfahren.

Kl. 12m. Nr. 134103 vom 16/6. 1901. [19/8. 1902].

Julius Weise, Wiesbaden, *Verfahren zum Auflösen aufgeglühten Chromoxyds in Säuren zu den entsprechenden Chromoxydsalzen.* Wenn Chromoxydhydrat erhitzt wird, so tritt, bevor die Glühtemperatur erreicht ist, ein spontanes Aufglühen der Masse ein, und ist dies zugleich der Augenblick, in dem das Hydrat in Oxyd übergeht und damit in allen Säuren praktisch unlöslich wird.

Derartig aufgeglühtes Chromoxyd läfst sich nun mit Leichtigkeit in Schwefelsäure und Flufssäure unter B. von schwefelsaurem, bezw. fluorwasserstoffsaurem Chromoxyd in Lsg. bringen, wenn *Chromsäure* zugegen ist. Auf die Menge derselben kommt es dabei gar nicht an, es genügt eine Spur. Auch ist es gleichgültig, ob die Chromsäure während des Erhitzens des Chromhydroxyds in der Substanz selbst entstanden ist oder erst beim Lösen zugesetzt oder gebildet wird. Vorausgesetzt, dafs die S. genügende Konzentration besitzt, tritt beim Erwärmen die Rk. äufserst stürmisch ein, und unter heftigem Aufschäumen entsteht bei Anwendung äquivalenter Mengen fast momentan das neutrale Salz in theoretischer Ausbeute. Ist die S. verdünnter, so erfolgt die Lsg. langsam u. ruhig. Wird das aufgeglühte Prod. höher erhitzt, so dafs es durch Wärmezufuhr von aufsen durchgeglüht wird, so versagt die Rk. Das Erhitzen ist deshalb vorsichtig und gleichmäfsig am besten in offenen Gefäfsen unter Umrühren vorzunehmen.

Kl. 22b. Nr. 134705 vom 9/3. 1900. [29/8. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs aus $\alpha_1\alpha_2$-Dinitronaphtalin.* Nach Patentschrift 114264 (vergl. C. **1900**. II. 998) geht das $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin in einen schwarzen Farbstoff über, wenn man es in konz. Schwefelsäure von 66° Bé. auflöst, u. auf die so erhaltene Lsg. bei 130° C. Schwefelwasserstoff einwirken läfst. Wird nun in diesem Verf. das $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin durch die $\alpha_1\alpha_2$-Verb. ersetzt, so gelangt man bei im wesentlichen sonst gleichen Bedingungen zu einem neuen blauen Farbstoff. Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man, statt von $\alpha_1\alpha_2$-Dinitronaphtalin auszugehen, in eine auf 130° C. erhitzte, auf bekannte Weise erhaltene *Naphtazarinschmelze* Schwefelwasserstoff einleitet.

Die blauen Färbungen auf ungebeizter Wolle gehen bei der Nachbehandlung mit Kaliumbichromat in Grün über.

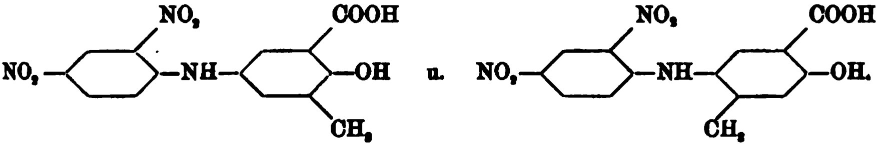
Kl. 22a. Nr. 133940 vom 16/3. 99. [29/8. 1902].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe.* Gemäfs Patentschrift 129885 (vergl. C. **1902**. I. 840) wird ein schwarzer schwefelhaltiger Farbstoff vermittelst der Schwefelschmelze aus der Dinitrodiphenylaminsalicylsäure erhalten. In gleicher Weise liefern nun auch einzelne Derivate

dieser S., welche weitere Substituenten in der Orthostellung zur Imid- oder Hydroxylgruppe enthalten, in der Schwefelschmelze bei 120—160° sehr wertvolle, substantive Farbstoffe, die Baumwolle im salzhaltigen, alkalischen Bade in sehr echten, tiefen, grün- bis blauschwarzen Nüancen anfärben. Derartige Diphenylamincarbonsäurederivate können in technischer Weise durch Kondensation molekularer Mengen *Dinitrochlorbenzol* (Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4) mit den Alkalisalzen der *Amido-o-* oder *Amido-m-kresotinsäure* (CH_3 : OH : COOH = 1 : 2 : 3, bezw. 1 : 3 : 4) in Ggw. alkalisch wirkender Salze erhalten werden.

Das *dinitrodiphenylamin-o-kresotinsaure Natrium* stellt ein gelbbraun gefärbtes, krystallinisches Pulver dar, in w. Wasser mit rotbrauner Farbe ll., in A. dagegen wl. Aus der wss. Lsg. des Natriumsalzes wird durch verd. SS. die freie S. in krystallinischer Form gefällt; sie ist in W. unl., in h. A. wl. Ganz ähnliche Eigenschaften besitzt das m-Kresotinsäurederivat, nur ist die Farbe des Natriumsalzes ziegelrot und die der S. rotgelb.

Den beiden nach der Patentschrift bisher zur Farbstoffdarstellung verwendeten *Dinitrodiphenylaminkresotinsäuren* kommt folgende Konstitution zu:



Kl. 22a. Nr. 134176 vom 6/10. 1900. [27/8. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 131 758 vom 2/10. 1900; vergl. C. **1902**. I. 1385.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Substitutionsprodukten der Schwefelfarbstoffe.* Das Verf. des Hauptpatents, welches infolge der Wasserunlöslichkeit, Flüchtigkeit und des stechenden Geruchs der gebräuchlichen Alkylierungsmittel, wie *Chloräthyl*, *Dimethylsulfat*, *Benzylchlorid*, Schwierigkeiten bietet, wird unter Gewinnung derselben Prodd. dahin abgeändert, dafs man die Schwefelfarbstoffe in Substanz oder auf der Faser mit den durch Vereinigung der gebräuchlichen Alkylierungsmittel mit tertiären Aminen erhältlichen Ammoniumverbb. behandelt. Der Prozefs der Alkylierung erfolgt unter Freiwerden der tertiären Base und tritt nach den bisherigen Beobachtungen am leichtesten bei den aus Benzylchlorid erhältlichen Ammoniumsalzen, z. B. dem *Phenyldimethylbenzylammoniumchlorid* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 2079) ein. Bei Anwendung dieses Mittels genügt bereits kurzes Erwärmen der mit etwas Natronlauge oder Schwefelalkali versetzten Flotte, um die Färbung im gewünschten Sinne zu entwickeln. Bei anderen Ammoniumsalzen, z. B. dem *Trimethylphenylammoniumsulfat*, das sehr leicht durch Vermischen der berechneten Mengen Dimethylanilin und Dimethylsulfat in Form weifser hygroskopischer Krystalle erhältlich ist, oder dem *Dimethyläthylphenylammoniumbromid*, das sich bei längerem Stehen eines Gemisches von gleichen Molekülen Dimethylanilin und Bromäthyl in perlmutterglänzenden, zerfliefslichen Blättchen ausscheidet, erfolgt die Alkylierung wesentlich schwerer. Hier ist schon mehrstündiges Erwärmen der alkalisch gehaltenen Flotte erforderlich.

Kl. 22a. Nr. 134177 vom 27/2. 1901. [26/8. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 131758 vom 2/10. 1900; vgl. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Substitutionsprodukten der Schwefelfarbstoffe.* Als besonders wertvolles Alkylierungsmittel läfst sich bei dem Verf. des Hauptpatents auch das *Chlor-* oder *Bromacetamid* anwenden. Durch seine Wasserlöslichkeit und Nichtflüchtigkeit bietet es ebenfalls vor den ihm nahestehenden Halogenalkylen, besonders für die Zwecke der Färberei, den Vorteil einer wesentlich bequemeren Handhabung. Die

Nüancen der mit Chloracetamid entwickelten Färbungen sind den mit Jodmethyl oder Dimethylsulfat erzielten sehr ähnlich.

Kl. 22d. Nr. 134704 vom 21/9. 1900. [29/8. 1902].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffs.* *o,p-Dinitro-p_1-amidodiphenylamin*, welches zweckmäfsig durch Kondensation von *1-Chlor-2,4-dinitrobenzol* mit *p-Phenylendiamin* in wss. Suspension in Ggw. alkal. wirkender Salze dargestellt wird, giebt beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium unter den für die Darst. der Schwefelfarbstoffe üblichen Bedingungen entgegen den Angaben in der Patentschrift 105632, letzter Absatz (vgl. C. **1901**. I. 381), keinen brauchbaren Farbstoff. Die erhaltene Schmelze ist nur zum Teil wasserlöslich u. färbt Baumwolle nur in schwachen, grauen Nüancen an. Wird hingegen die Schmelze unter Mitwirkung von Natronlauge vorgenommen, so erhält man ein vollständig lösliches Prod., das Baumwolle in satten, tiefschwarzen Nüancen anfärbt, die auch allen Anforderungen an Echtheit vollauf genügen.

Kl. 22e. Nr. 134139 vom 26/9. 1901. [26/8. 1902].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Reinigung von künstlichem Indigo.* Der künstliche Indigo — zumal derjenige, welcher nach dem K. Heumann'schen Verf. durch Verschmelzen des Phenylglycins, dessen Homologen u. deren Carbonsäuren mit Ätzalkalien oder mit Alkaliamiden entstanden ist — enthält stets eine nicht unerhebliche Menge braunrot bis rot gefärbter Nebenprodd. Ein Teil dieser Prodd. ist sowohl in verd. SS. als auch in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (A., Aceton etc.) ll. und kann demnach leicht entfernt werden; der Rest dagegen widersteht hartnäckig allen praktisch in Betracht kommenden Lösungsmitteln, kann demnach aus dem künstlichen Indigo nicht entfernt werden u. macht sich bei der Verwendung des letzteren in der Färberei störend bemerkbar.

Die Entfernung dieser Reste gelingt nun unter Benutzung der bisher unbekannten Thatsache, dafs die Begleitprodd. des künstlichen Indigos sich in *Pyridin* u. dessen Homologen leicht auflösen und daher durch Extraktion des Rohindigos mit Pyridinbasen entfernt werden können.

Praktisch in Betracht kommen hier die Pyridinbasen, welche aus dem Steinkohlenteer, Schieferteer, Braunkohlenteer und aus Knochenöl nach bekannten Verf. gewonnen werden.

Kl. 32b. Nr. 133729 vom 3/7. 1900. [28/8. 1902].

Richard Zsigmondy, Jena, *Verfahren zur Herstellung von deckenden, metallglänzenden Überzügen auf Glas, keramischen Gegenständen, Emaillen, unedlen Metallen.* Das Verf. besteht darin, dafs man das Einbrennen der Lsgg. der organischen *Silber- und Wismut- oder der Silber-, Wismut- und Goldverbindungen (Resinate, Glanzmetalllösungen)* bei einer zwischen 340 und 480° liegenden Temperatur vornimmt. Ein grüngelber oder gelber Metallglanz wird hierbei erhalten, wenn man *Metallschwefelharzlösungen* verwendet, welche auf 1 Tl. Silber (Ag) 2,5—6 Tle. Gold (Au) und 2—4,5 Tle. Wismutoxyd (Bi_2O_3) enthalten.

Kl. 32b. Nr. 133943 vom 29/4. 1900. [26/8. 1902].

Heinrich Eduard Knöspel, Hillemühl (Böhmen). *Verfahren zur Herstellung mittels Calciumphosphats teilweise oder ganz getrübter Gläser.* Das bisher dem fraglichen *Glassatze* zugesetzte *kohlensaure Kalium (Pottasche)* wird durch *Baryt* oder seine chemischen Verbb., wie *Bariumcarbonat (Witherit)*, *Bariumchlorat*, *Bariumnitrat*, *Bariumsulfat (Schwerspat)* ersetzt, wodurch die genannten Gläser gewisse Vorzüge erhalten.

Schlufs der Redaktion: den 25. August 1902.

Czadek, O. v. 766.
Dafert, F. W. 766.
Dauvé 770.
Döring, T. 729.
Dufau, E. 755.
Eisenstein, K. 738.
Ellinger, A.. 756.
Engelmann, M. 732.
Farup, P. 722.
Feilitzen, H. v. 761.
Flemming, W. 727.
Friedländer, P. 741. 742. 743.
Fritsch, R. 742.
Fromme, A. 760.
Fuller, F. D. 767.
Gabler, M. 735.
Gerlach, M. 762. 763. 764.
Gerngroß, A. 727.
Giesel, F. 725.
Gilbody, A. W. 748.
Giustiniani, E. 762.
Glaessner, A. 731.
Glaser, F. 723.
Grimm, A. M. 761.
Guthzeit, M. 732.
Haber, F. 725.
Hagemann, O. 768.
Hebebrand, A. 721.
Herzig, J. 738.
Heyl, F. 735.
Hittorf, W. 723.
Hoff, J. H. van't 728.
Hundeshagen, F. 751. 753.
Huth, J. 768.
Jenter, C. G. 767.
Jolles, A. 772.
Jordan, W. H. 767.
Kaserer, H. 738. 739.
Keppeler, G. 727.
Kirchner 763.
Kloepfer, E. 764. 765.
Kornauth, K. 766.
Kullgren, C. 726.
Laar, J. J. van 725.
Landsiedl, A. 745.
Lehmann, F. 768.
Lehmann, H. 728.
Lemmermann, O. 761.
Leuba, A. F. 770.
Lippmann, E. 737. 745.
Loew, O. 766.
Ludlam, E. B. 722.
Märcker 763.
Malacarne, M. 771.
Mansier 768. 769.
Mitscherlich, A. 761.
Neumann, O. 765.
Otto, R. 758.
Pagnini, P. 770.
Perkin jun., W. H. 746. 748. 750.
Pfeiffer, T. 761.
Pissarshewski, L. 729.
Pollak, I. 737. 745.
Raczkowski, S. de 756.
Reinhardt, H. 760.
Remy, T. 765.
Riecke, R. 761.
Roques, F. 727.
Schaer, E. 726.
Schneidewind, W. 763.
Schribaux 757.
Schulze, B. 766.
Seelhorst, C. v. 764.
Silberstern, L. 743.
Slowtzoff, B. 754.
Stein, E. H. 768.
Steyrer, A. 754.
Svoboda, H. 757.
Telle, F. 772.
Tonzig, C. 758.
Urbasch, O. 724.
Utz, F. 756.
Wagner, P. 763.
Walther, J. 722.
Watson, H. J. 759.
Wien, W. 724.
Wolff, L. 734. 735.
Wolfs, H. 770.
Wortmann, J. 757.
Woy, R. 773.
Yvon, P. 759.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 1. September 1902.

8k. F. 15948. **Drucken**, Verfahren zum — von Schwefelfarbstoffen ohne Schwärzung der Druckwalzen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 19/2. 1902.

12o. C. 9954. **Camphen**, Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem —. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 22/6. 1901.

12o. C. 10267. **Camphen**, Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem —. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 9/11. 1901.

12o. H. 27375. **Schwefelverbindungen**, Verfahren zur Reinigung sulfonierter — der Mineralöle. G. Hell & Comp., Troppau. 22/12. 1900.

12o. H. 27476. **Cyclogeraniol**, Verfahren zur Darstellung von — aus Geraniol; Zus. z. Pat. 75062. Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H., Holzminden. 1/2. 1902.

12p. F. 15591. **Formaldehydverbindungen**, Verfahren zur Darstellung von — der Nucleïnsäuren und von deren phosphorsäurehaltigen Abbauprodukten. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 15/11. 1901.

22b. F. 16036. **Akridingelb**, Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Salzen des —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 12/3. 1902.

22e. T. 7750. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — durch Oxydation von o-p-Diamidophenol- bezw. p-Amidophenol-Chlorhydrat. Gustav Tschörner, Reichenberg, Böhmen. 2/9. 1901.

23a. C. 10658. **Blumengerüche**, Verfahren zur Herstellung synthetischer — unter Verwendung von Camphenilidénaceton. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 29/3. 1902.

23d. D. 11432. **Fettsäuren**, Verfahren zur Gewinnung fester —. Henri Delarue, Paris. 30/3. 1901.

4. September 1902.

22b. B. 30813. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — der Anthracenreihe. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 15/1. 1902.

42l. A. 6502. **Gasanalyse**, Vorrichtung zum Anzeigen und Aufzeichnen des Ergebnisses einer durch Absorption ausgeführten —; Zus. z. Pat. 100362. Max Arndt, Aachen. 17/6. 1899.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Die Bandnummern von ca. 180 der wichtigsten Journale, aus denen regelmässig für das Chemische Centralblatt referirt wird, sind für den Zeitraum von 1887—1901 synchronistisch in

= zwei Zeittafeln =

geordnet, von welchen die erste den Zeitraum 1887—1896, die zweite die Jahre 1897—1901 umfasst. Diese Tafeln sind zusammen zum Preise von 1 Mark käuflich, die Tafel über die Jahre 1897—1901 wird einzeln zum Preise von 50 Pfg. abgegeben. Man bittet, die Beträge an die Geschäftsstelle der Deutschen chemischen Gesellschaft — Berlin *W.*, Sigismundstr. 4 — unter genauer Angabe der Adresse einzusenden, worauf die Zusendung portofrei erfolgen wird.

Patentanwalts-Bureau
A. Kuhnt & R. Deissler
BERLIN N.W. 6.
Gegr. 1878

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

R. Friedländer & Sohn in **Berlin,** NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Patent-Bureau Richard Lüders
Patentanwälte Dr. B. Alexander-Katz und A. Ohnimus.
GÖRLITZ. BERLIN NW. 7, MITTELSTR. 24.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Theil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 12.
S. 777—836.

1902. Bd. II.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Dr. A. Hesse
in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. BODLÄNDER in Braunschweig. — Dr. BÖTTGER in Leipzig. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Dr. FAHRENHORST in Berlin. — Prof. Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Leipzig. — Dr. HENLE in Hattenheim. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Berlin. — Prof. Dr. RASSOW in Leipzig. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. v. SODEN in Leipzig. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. J. Tafel, Kathodische Polarisation in verdünnter Schwefelsäure 777. — E. Wedekind, Über die Natur der Radikale 777.

Anorganische Chemie. Charles J. J. Fox, Löslichkeit des Schwefeldioxyds etc. 778. — R. Luther, Elektromotorisches Verhalten der unterchlorigen Säure und Chlorsäure etc. 779. — J. C. W. Humfrey, Einfluſs von Zug auf die Krystallstruktur des Bleies 779.

Organische Chemie. F. Slavík, Zur Kenntnis der Ammoniumhalogenverbb. 779. — A. Ries, Die Krystallformen der Chloroplatinate der aliphatischen Amine 780. — A. Hantzsch und Cecil H. Desch, Über farbige organische Ferriverbb. 782. — Paul Rabe u. Fritz Elze, Zur Kenntnis der 1,5-Diketone 784. — Edgar Wedekind, Verhalten einiger Säurechloride etc. 786. — Wolf Müller, Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure etc. 786. — George W. Rockwell, Elektrolyse der Brenztraubensäure 787. — Edward C. Franklin und Orin F. Stafford, Reaktionen zwischen sauren und basischen Amiden etc. 787. — Henry L. Wheeler u. George S. Jamieson, Unterss. über Thiocyanate etc. 788. — Henry A. Torrey, Einwirkung von Äthylendibromid etc. 790. — Frederick L. Dunlap, Die Darstellung von Acylaminen etc. 791. — Henry L. Wheeler u. Treat B. Johnson, Über die molekulare Umlagerung von Thiocyanacetaniliden in labile Pseudothiohydantoine etc. 792. — Frederick J. Alway und Carey E. Vail, Darstellung aromatischer Guanidine 795. — J. Troeger u. Chr. Budde, Über arylsulfonierte Alkohole etc. 795. — John C. Umney und C. F. Bennett, Chinesisches Neroliöl 798. — A. B. Aubert, Über Schafgarbenöl 798. — P. Lemoult, Neue organische Additionsverbb. 798. — Arturo Jacchia, Über trisubstituierte Derivate des Naphtalins 799. — Jakob Meisenheimer, Über Reaktionen aromatischer Nitrokörper 800. — H. A. D. Jowett u. C. E. Potter, Verschiedenheiten im Vorkommen des Salicins und Salinigrins in Weiden- und Pappelrinden 803. — Frederick Davis, Chemisches über Solanum Dulcamara 804. — J. Boes, Über das Thionaphten des Braunkohlenteers 804. — Otto Fischer u. Eduard Hepp, Über Dimethylnaphtosafranin 804. — Franz Samuely, Über die aus Eiweiſs hervorgehenden Melanine 805.

Physiologische Chemie. R. Schröder, Zur Kenntnis der Proteïnsubstanzen der Hefe 807. — E. Winterstein und J. Hofmann, Zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile einiger Pilze 807. — Horace T. Brown u. F. Escombe, Der Einfluſs wech-

selnden Gehaltes an Kohlendioxyd in der Luft auf den photosynthetischen Prozeſs der Blätter etc. 808. — Ernst Fuld, Über das Bordet'sche Laktoserum 809. — M. Pfaundler, Über die durch Stauung im Ureter zustandekommende Veränderung der Harnsekretion 809. — Hugo Kühl, Einwirkung des Alkohols etc. 810. — D. Kurajeff, Zur Kenntnis der durch Papayotin und Lab erzeugten Albumosenniederschläge 810.

Gärungschemie und Bakteriologie. C. Delezenne, Vorkommen einer Kinase im Schlangengift 811. — H. Gillot, Ist die Inaktivität der obergärigen Hefen gegen Melibiose eine absolute oder nur relative? 811. — Leopold Moll, Über die Antiurease 812. — J. Thomann, Ergebnisse bakteriologischer Unterss. von Jodoformverbandstoffen 812. — Dongier u. Lesage, Tetanustoxin etc. 813. — Ludwig Hecke, Beizversuche zur Verhütung des Hirsebrandes 813.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. William Chattaway u. F. M. Wharton, Ein praktischer Apparat zur chemischen und bakteriologischen Unters. der Luft 813. — H. Droop Richmond, Die Zusammensetzung der Milch 814. — Charles A. Crampton, Der Einfluſs von Schimmel auf die chemische Zusammensetzung von Margarine und Butter 814.

Mineralogische und geologische Chemie. E. Sommerfeldt, Studien über den Isomorphismus 815. — O. Lehmann, Über flüssige Krystalle 816. — K. Zimányi, Mineralogische Mitteilungen 817. — H. Rösler, Über Hussakit etc. 817. — G. Steiger, Über Silberchabasit etc. 818.

Analytische Chemie. Paul Hasse, Zur Berechnung des spezifischen Gewichtes von Mischungen 818. — A. Wangerin und D. Vorländer, Titration des im Wasser gelösten Sauerstoffs mit Indigo etc. 818. — A. G. Woodman, Die Wichtigkeit der Phosphate etc. 819. — F. Leperre, Zwei interessante Wasseranalysen 819. — Samuel Rideal, Unters. von Wasser von typhusinfizierten Brunnen 819. — C. Glücksmann, Zur Theorie der maſsanalytischen Indikatoren 819. — Yasujuro Nikaido, Eine volumetrische Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure etc. 820. — Jos. Cézar, Zur Bestimmung der Phosphorsäure etc. 820. — W. R. Lang u. C. M. Carson, Löslichkeit der Sulfide des Arsens etc. 821. — F. R. Dudderidge u. J. S. Hill, Titrimetrische Bestimmung von Natriumphosphat und Natriumarseniat 821. — R. Biewend, Über den Kadmiumgehalt der Zinkerze etc. 821. — L. L. de Koninck u. M. Grandry, Die Bestimmung des Zinks nach dem Cohnschen Verfahren 822. — R. C. Cowley u. J. P. Catford, Die titrimetrische Bestimmung von Bleisalzen 823. — H. A. Guess, Bestimmung von Kupfer durch Kaliumpermanganat 823. — R. Racine, Etwas über Honiguntersuchungen. etc. 823. — G. D. Macdougald, Neuer Apparat zur Milchanalyse 824. — F. Bordas u. Sig. de Raczkowski, Einfluſs der Abrahmung etc. 824. — G. Quesneville, Chemische Analyse und physikalische Konstanten der Milch 824. — H. Svoboda, Über die Echtheit und Qualität der Klagenfurter „Kochbutter" 825. — L. M. Tolman u. L. S. Munson, Brechungsindices der Salatöle etc. 826. — H. G. Byers u. Paul Hopkins, Unters. des Öles der roten Hollunderbeere „Sambucus racemosa arborescens" 826. — John Walker u. George Warburton, Hexabromide von Glyceriden und Fettsäuren 826. — Otto Hehner, Die Belfield'sche Probe zum Nachweis von Rindsstearin im Schweineschmalz 827. — J. F. Tocher, Oxydation und Bestimmung der Harnsäure etc. 827. — Maurice Bernard, Die Chlorbestimmung im Harn 827; Untersuchungsgang bei der Bestimmung der Eiweiſssubstanzen im Harn 828. — John H. Walker u. Charles D. Robertshaw, Zur Bestimmung von Mineralöl im Harzöl 828. — Emm. Pozzi-Escot, Eine Unters. des Kaki-Sibu etc. 828. — George L. Heath, Die Lake Superior-Schmelzprobe auf Kupfer 829. — Ch. Coffignier, Analyse des Lithopons 829. — A. Zega, Zur Bestimmung des Flüssigkeitsgrades von Schmierölen 829.

Technische Chemie. C. Haeussermann, Öfen zum Abrösten von Schwefelkies 830. — A. Froment, Ein neues Verfahren der Aufbereitung von Sulphureterzen 830. — J. A. Brinell, Der Einfluſs des Glühens und Abschreckens auf die Zugfestigkeit von Eisen und Stahl 830. — Robert Job, Stahlschienen: Beziehungen zwischen Struktur und Dauerhaftigkeit 831. — E. Kochs u. F. Seyfert, Über Lithopon 831. — H. G. Byers und Paul Hopkins, Eine Unters. des Holzteers der Douglastanne „Pseudotsuga taxifolia" 832. — W. C. Knight, Das Petroleum von Newcastle 832. — **Patente** 833.

Namenregister.

Alway, F. J. 795.
Aubert, A. B. 798.
Bennett, C. F. 798.
Bernard, M. 827. 828.
Biewend, R. 821.
Boes, J. 804.
Bordas, F. 824.
Brinell, J. A. 830.
Brown, H. T. 808.
Budde, C. 795.
Byers, H. G. 826. 832.
Carson, C. M. 821.
Catford, J. P. 823.
Cézar, J. 820.
Chattaway, W. 813.
Coffignier, C. 829.
Cowley, R. C. 823.
Crampton, C. A. 814.
Davis, F. 804.
Delezenne, C. 811.
Desch, C. H. 782.
Dongier 813.
Dudderidge, F. R. 821.
Dunlap, F. L. 791.
Elze, F. 784.
Escombe, F. 808.
Fischer, O. 804.
Fox, C. J. J. 778.
Franklin, E. C. 787.
Froment, A. 830.
Fuld, E. 809.
Gillot, H. 811.
Glücksmann, C. 819.
Grandry, M. 822.
Guess, H. A. 823.
Haeussermann, C. 830.
Hantzsch, A. 782.
Hasse, P. 818.
Heath, G. L. 829.
Hecke, L. 813.
Hehner, O. 827.
Hepp, E. 804.
Hill, J. S. 821.
Hofmann, J. 807.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band II. Nr. 12. 17. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Tafel, *Kathodische Polarisation in verdünnter Schwefelsäure.* Bei Verwendung verschiedener Metalle als Kathoden erhält man nach CASPARI sichtbare Wasserstoffentwickelung bei verschiedenen Spannungen. Die Messungen von CASPARI geben die Überspannungen, d. h. den Betrag an kathodischer Spannung, den man an bestimmte Elektroden mehr anlegen kann, als an eine platinierte Platinelektrode, nur für minimale Ströme, die bis an die Grenze der sichtbaren Wasserstoffentwickelung gehen. Um diese Überspannungen auch für starke Ströme bestimmen zu können, verwendet der Vf. eine Anordnung, bei der gegen eine grofse, blanke Platinanode eine cylindrische, platinierte Platinkathode geschaltet wird. Nach Messung der Klemmspannung wird die Platinkathode durch eine Kathode aus dem zu untersuchenden Metall ersetzt, die die gleiche Gröfse u. gleichen Abstand von der Anode hat, auch genau gleich tief eingetaucht wird. Die Klemmenspannung, die man jetzt bei gleicher Stromstärke erhält, giebt die Überspannung, die man bei der gegebenen Stromstärke mit dem untersuchten Metall, bezw. der untersuchten Modifikation des Metalls erreicht. Als Beispiel der Verwendung dieser Untersuchungsmethode beschreibt der Vf. Verss. über die Reduktion von Caffeïn an präparierten Bleikathoden. (IX. Hauptvers. d. Dtsch. Elektrochem. Ges. Würzburg. [10/5.*]; Z. f. Elektrochemie 8. 604—7. 21/8.) BODLÄNDER.

E. Wedekind, *Über die Natur der Radikale.* Die vom Vf. (LIEBIG's Ann. **318**. 102. 110; C. **1901**. II. 882) festgestellte Gesetzmäfsigkeit, dafs Säurechloride sich mit tertiären Aminen nicht zu quartären Ammoniumsalzen vereinigen, ist nach VORLÄNDER (LIEBIG's Ann. **320**. 99; C. **1902**. I. 697) nicht allgemein gültig. Letzterer äufserte bei dieser Gelegenheit u. a., dafs die „negative“ Natur der Säureradikale auf das Verhalten derselben gegen Tertiärbasen überhaupt ohne Einflufs sei. — Dem gegenüber bemerkt der Vf., dafs der von ihm aufgestellte Satz: „Zwei negative Radikale, von denen das eine ein starkes Säureradikal ist, können nicht in normaler Weise an starke tertiäre Amine addiert werden“ sich nur auf Säureradikale vom Typus ·CO·R bezieht. Das von VORLÄNDER als eine der Ausnahmen angeführte Pikrylchlorid, welche sich mit Pyridin vereinigt, kommt deshalb hier gar nicht in Betracht. Ebenso hat sich die zweite Ausnahme, nämlich die vom Vf. früher erwähnte Rk. zwischen Benzylpiperidin u. *Chlorameisensäureester*, $Cl·CO·OC_2H_5$, als eine nur scheinbare erwiesen. Bei dieser Rk. entsteht kein Additionsprod. $(C_6H_5·CH_2)·C_5H_{10}N(COOC_2H_5)Cl$, sondern es fällt lediglich Pyridinchlorhydrat aus. In ähnlicher Weise, d. h. wie ein echtes Säurechlorid, verhält sich der Chlorameisensäureester auch gegen Pyridin, Triäthyl- u. Tripropylamin. — Ob an Stelle der Additionsreaktion andere Prozesse, z. B. die Abspaltung von Salzsäure unter Entnahme von Wasserstoff aus dem Rest ·CO·R des Säurechlorids (vergl. S. 786) oder die B. von Säureanhydriden (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2070; C. **1901**. II. 399), eintreten, hängt im wesentlichen von der Konstitution, aber auch nur von der Energie des Säurechlorids ab. Benzoylchlorid z. B. addiert sich nicht an tertiäre Amine, spaltet

aber auch keine Salzsäure ab, sondern liefert, unter Zuhilfenahme der Luftfeuchtigkeit Benzoësäureanhydrid:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl + H_2O = C_6H_5 \cdot COOH + HCl;$$
$$C_6H_5 \cdot COOH + HCl + 2R_3N = C_6H_5 \cdot COOH, NR_3 + NR_3 \cdot HCl;$$
$$C_6H_5 \cdot COOH, NR_3 + C_6H_5 \cdot COCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 + NR_3 \cdot HCl.$$

Im allgemeinen ergab sich, daſs je schneller und vollständiger ein Säurechlorid sich mit einer Tertiärbase umsetzt, desto gröſser die Wahrscheinlichkeit einer Entnahme von Wasserstoff aus seiner eigenen Molekel (d. h. die B. von Ausweichprodd.) ist; je langsamer und unvollständiger die Hydrochloridabscheidung hingegen erfolgt, desto gröſser wird die Neigung zur Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit u. B. von Säureanhydriden. — Schlieſslich weist der Vf. noch darauf hin, daſs solche Säurechloride, wie das *Pikrylchlorid*, welche sich nicht von Carbonsäuren ableiten, mit tertiären Aminen zu quartären Ammoniumsalzen zusammentreten können, die jedoch von W. u. hydroxylhaltigen Solvenzien äuſserst leicht verändert werden. Aus $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ u. Pyridin in Bzl. entsteht so z. B. das *Pyridinpikrylchlorid*, $C_5H_5N[C_6H_2(NO_2)_3] \cdot Cl$, als gelbliches, amorphes Pulver, das sich gegen 115° zers., in k. Bzl., Ä. wl. ist und an der Luft, sowie beim Umkrystallisieren aus W., A. oder Eg. in *Pyridinpikrat*, $C_5H_5N[C_6H_2(NO_2)_3]OH$, übergeht. — Alkoh. Lsgg. des letzteren färben sich, selbst noch in der Verdünnung 1 : 30 000, durch geringe Alkalimengen intensiv rot; Pyridinpikrat ist deshalb als Indikator zur Titration saurer Fll. verwertbar. — *Triäthylamin* giebt, im Gegensatz zum schwächer basischen Tripropylamin, mit Pikrylchlorid ein Ammoniumsalz (rötliche Nadeln). — Die Abneigung des Stickstoffs, seine vierte und fünfte Valenz mit sauren Atomgruppen abzusättigen, zeigt sich, auſser in der leichten Veränderlichkeit des Pyridinpikrylchlorids, auch darin, daſs die Dibromide des Trimethyl- und Triäthylamins, $R_3N<^{Br}_{Br}$, sehr instabil sind u. schon von W. momentan zers. werden. (Liebig's Ann. **323**. 257—64. 13/8. Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.)

Stelzner.

Anorganische Chemie.

Charles J. J. Fox, *Über die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in wässerigen Salzlösungen und seine Wechselwirkung mit den Salzen.* Schwefeldioxyd giebt nach Péchard (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1188; C. **1900**. I. 1198) mit Jodiden gelbe Verbb. des Typus $KJ \cdot SO_2$. Zur Prüfung, ob diese Verbb. auch in Lsgg. existieren, bestimmte der Vf. die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Salzlsgg. Es ergab sich, daſs eine Löslichkeitserhöhung gegenüber reinem Wasser eintritt in Lsgg. von: CdJ_2, $(NH_4)_2SO_4$, NaBr, KNO_3, NH_4NO_3, KCl, NH_4Cl, NaCNS, KBr, NH_4Br, KCNS, NH_4CNS, KJ, eine Löslichkeitserniedrigung bei NaCl, Na_2SO_4, $CdBr_2$, $CdCl_2$, $CdSO_4$. Die Salze sind nach zunehmender Erhöhung oder Erniedrigung der Löslichkeit geordnet. Bei jedem Salze ist die Erhöhung oder Erniedrigung sehr nahe der Gesamtkonzentration proportional. Bei gleichem Metall steigt die Löslichkeit in der Reihe: SO_4, NO_3, Cl, Br, CNS, J; bei gleichem Anion in der Reihe: Cd, Na, K, NH_4. Die Löslichkeitsbeeinflussung ist für: $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, $CdSO_4$ von der Temperatur unabhängig, bei KJ, KCNS, CdJ_2 ist die Löslichkeitserhöhung bei 35° kleiner als bei 25°, in allen übrigen Fällen umgekehrt. Daraus wird gefolgert, daſs die Vereinigungswärme zwischen SO_2 und den Sulfaten Null ist, oder daſs die Sulfate überhaupt nicht mit SO_2 reagieren u. nur physikalisch die Löslichkeit erhöhen oder erniedrigen; KJ, KCNS, CdJ_2 verbinden sich mit SO_2 unter Wärmeentwickelung, die übrigen Salze unter Wärmebindung. Bei Verminderung des Partialdruckes des Schwefeldioxyds erweist sich die relative Löslichkeitsbeeinflussung dem Partialdruck

proportional. Da sie auch der Konzentration des Salzes proportional ist, schliefst der Vf., dafs die Formel der gelösten Salze vom Typus $KJ \cdot SO_2$ ist. Die Leitfähigkeit der Lsgg. der Salze wird durch Sättigung mit SO_2 erhöht, weil die Leitfähigkeit der freien, schwefligen S. sich addiert. Bei höherer Konzentration der Salzlsgg. tritt oft eine Verminderung der Leitfähigkeit ein, vermutlich weil die gebildeten Komplexe geringere Wanderungsgeschwindigkeit besitzen, als die freien Ionen, und dieser Einflufs den der Eigenleitfähigkeit der schwefligen S. überkompensiert. Die festen Salze absorbieren von trockenem Schwefeldioxyd Mengen, welche den Formeln $KJ \cdot SO_2$, $KBr \cdot SO_2$, $KCl \cdot SO_2$, $KCNS \cdot SO_2$ entsprechen. Dagegen absorbiert festes Kaliumnitrat kein Schwefeldioxyd. (Z. physik. Ch. **41**. 458—82. 18/8. Breslau. Lab. von Abegg.) Bodländer.

R. Luther, *Elektromotorisches Verhalten der unterchlorigen Säure und Chlorsäure. Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von E. Müller.* (Vergl. S. 325.) Aus den Verss. von Jakowkin (Z. physik. Ch. **29**. 613; C. **99**. II. 745) ist das Gleichgewicht bekannt, das sich nach der Gleichung einstellt:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl.$$

Da man aufserdem die Energie, resp. die elektromotorische Kraft beim Übergang von Chlor in Chlorionen kennt, kann man auch die elektromotorische Kraft beim Übergang von Chlor in unterchlorige S. und von Chlorionen in unterchlorige S. berechnen, wenn man die Konzentrationen der unterchlorigen S., des Chlors u. der Chlorionen kennt. Müller hat die E. M. K. von Platin, das in Lsgg. von unterchloriger S. bekannter Konzentration tauchte, bestimmt. Würde man mit Müller annehmen, dafs der Vorgang, der die E. M. K. 1,85 liefert, der Übergang von Chlor in unterchlorige S. ist, so würde man aus der von ihm gemessenen E. M. K. unmögliche Konzentrationen des freien Chlors oder der Chlorionen in der Lsg. erhalten. Wahrscheinlicher ist es, dafs bei 1,85 Volt (bezogen auf die Normalelektrode = —0,560 Volt) die Chlorionen in unterchlorige S. übergehen. Auch über das elektromotorische Verhalten der Chlorsäure kann man aus dem chemischen Verhalten Schlüsse ziehen. (Z. f. Elektrochemie **8**. 601—4. 21/8. Leipzig.) Bodländer.

J. C. W. Humfrey, *Einflufs von Zug auf die Krystallstruktur des Bleies.* Die Veränderungen, welche regelmäfsig ausgebildete Bleikrystalle durch Spannung erfahren, wurden mit Hilfe von Ätzfiguren beobachtet. Einfacher Zug verursacht ein Welligwerden der Oberfläche und Dislokation vorher parallel gerichteter Teilchen. Nach starkem Druck oder Zug erfolgt allmählich eine Rekrystallisation in kleinere Partikel, die durch Erwärmen des Probestückes auf 100° beschleunigt wird. (Auszug.) (Proc. Royal Soc. London **70**. 462—64. 26/8. [28/5.] Cambridge. St. John's College.) Mittasch.

Organische Chemie.

F. Slavik, *Beiträge zur Kenntnis der Ammoniumhalogenverbindungen.* Für *Bromammonium* wurde D. 2,256 und für *Jodammonium* D. 2,501 ermittelt. Unter Hinzunahme des Chlorammoniums zeigt der Vergleich in Betreff der topischen Axen, dafs mit dem steigenden Atomgewichte des Halogens auch die Dimensionen der Elementarparallelepipede zunehmen, und dafs die Differenzen letzterer den sonstigen, speziell denen der Atomgewichte entsprechen. — Das Jodammonium ist der Ausgangspunkt der folgenden, allemal um $4CH_2$ wachsenden, homologen Reihe: 1. *Tetramethylammoniumjodid*, $N(CH_3)_4J$, ditetragonal-bipyramidal, c = 0,7223, Säulen bis Tafeln. Ziemlich vollkommene, prismatische und basale, minder vollkommene,

pyramidale Spaltbarkeit, D^{15}. 1,835. Optisch einaxig, schwache negative Doppelbrechung. — 2. *Tetraäthylammoniumjodid*, $N(C_2H_5)_4J$, tetragonalskalenoedrisch, c = 0,5544. Doppelsphenoide oder Tafeln. Deutliche, prismatische Spaltbarkeit. D. 1,566. Sonst wie 1. — 3. *Tetrapropylammoniumjodid*, $N(C_3H_7)_4J$, rhombischbipyramidal, 0,7761 : 1 : 0,6283. Säulen, vollkommen brachypinakoidale Spaltbarkeit, D. 1,317, starke, negative Doppelbrechung. — NH_4J, $N(CH_3)_4J$, $N(C_2H_5)_4J$, $N(C_3H_7)_4J$ zeigen krystallographisch scheinbar keinen Zusammenhang, ein solcher ergiebt sich aber aus den topischen Axen. Bei den ersten drei Verbb. wachsen nämlich die Horizontaldimensionen des Parallelepipeds beinahe gleichmäfsig mit dem Eintritt von je vier CH_2, während gleichzeitig die vertikale Dimension sehr allmählich abnimmt. Nimmt man bei der vierten Verb. das Mittel aus den horizontalen Dimensionen, so zeigt sich auch bei ihr ein weiteres Wachsen mit dem Fortschreiten der Reihe. (Z. Krystall. **36**. 268—76.) Etzold.

A. Ries, *Die Krystallformen der Chloroplatinate der aliphatischen Amine.* Das folgende Referat beschränkt sich auf des Vf.'s eigene Unterss.; in Bezug auf die Entw. der krystallographischen Beziehungen, zu der auch die Resultate anderer Autoren verwendet wurden, mufs auf das Original verwiesen werden. — 1. Monosubstituierte Chloroplatinate. *Methylaminplatinchlorid*, $PtCl_4(NH_2 \cdot CH_3)_2$. Hexagonal (trigonal). Entgegen Lüdecke starke, negative Doppelbrechung. — *Äthylaminplatinchlorid*, $PtCl_4(NH_2 \cdot C_2H_5)_2$. Hexagonal (ditrigonal-skalenoedrisch). Mittelstarke bis schwache, negative Doppelbrechung. — *Äthylaminplatinbromid*, $PtBr_4(NH_2 \cdot C_2H_5)_2$. Isomorph dem vorigen, optisch negativ. — *Äthylaminzinnchlorid*, $SnCl_4(NH_2 \cdot C_2H_5)_2$. D. 1,830. Habitus u. optisches Verhalten wie bei den vorigen. — *Propylaminplatinchlorid*, $PtCl_4(NH_2 \cdot C_3H_7)_2$, D. 2,218. Monoklin. Negative Doppelbrechung. — *Propylaminzinnchlorid*, $SnCl_4(NH_2 \cdot C_3H_7)_2$. Isomorph dem vorigen, sehr vollkommene, basale Spaltbarkeit, negative Doppelbrechung. — *Isopropylaminplatinchlorid*, $PtCl_4(NH_2 \cdot C_3H_7)_2$. Entgegen Hiortdahl's Angabe monoklin, sehr vollkommene klinopinakoidale, vollkommene orthopinakoidale Spaltbarkeit, deutliche nach {101}. Optisch negativ. Von 32° an verschwinden die monoklinen Zwillingslamellen, und sind die Krystalle, wie Hiortdahl angab, rhombisch.

Disubstituierte Chloroplatinate. *Dimethylaminplatinchlorid*, $PtCl_4(NH_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3)_2$, dimorph: 1. Rhombisch (bipyramidal), 0,9776 : 1 : 1,9919, nach der α-Axe gestreckt, vollkommene brachydomatische, sehr deutliche basale Spaltbarkeit. 2. Rhombisch (bipyramidal) 1,1124 : 1 : 0,6909, prismatisch nach c, sehr vollkommene, prismatische Spaltbarkeit. Isomorph sind das Platinbromid-, Zinn- u. Iridiumchloriddoppelsalz. — *Äthylmethylaminplatinchlorid*, $PtCl_4(NH_2 \cdot C_2H_5 \cdot CH_3)_2$, rhombisch (bipyramidal), 1,268 : 1 : 2,0702, bezw. 1,1904 : 1 : 1,9452, nur approximativ mefsbar. — *Diäthylaminplatinchlorid*, monokline Säulen, 0,9270 : 1 : 0,8575, ac = 93° 46′, sehr vollkommene, prismatische u. domatische Spaltbarkeit. Isomorph sind die Platinbromid- u. Zinnchloriddoppelverbb. — *Methylpropylaminplatinchlorid*, $PtCl_4(NH_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7)_2$, rhombisch (bipyramidal), 1,1918 : 1 : 0,6817, vollkommene, makropinakoidale Spaltbarkeit. — *Methylisopropylaminplatinchlorid*, $PtCl_4(NH_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7)_2$, rhombisch (bipyramidal) (0,8722 : 1 : 0,8243). — *Äthylpropylaminplatinchlorid*, $PtCl_4(NH_2 \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7)_2$, rhombisch, 1,3287 : 1 : 0,7080, nach c verlängert, makropinakoidale u. prismatische Spaltbarkeit. — *Dipropylaminplatinchlorid*, $PtCl_4(NH_2 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$. Monoklin, 1,1164 : 1 : 2,5246, ac = 90° 14½′, spitze Tafeln. Eine sehr vollkommene, domatische Spaltbarkeit. — *Dipropylaminplatinbromid*, $PtBr_4(NH_2 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$, dimorph, in keinem Falle mit dem Chlorid isomorph. 1. Monokline Säulen, 1,4089 : 1 : 0,7349, ac = 93° 24′, ziemlich vollkommene, prismatische, deutliche, basale Spaltbarkeit. 2. Monokline, dicke Platten aus äthylalkoh. Lsg. um 0° herum, 1,116 : 1 : 0,6108, ac = 101° 45′, unvollkommene, prismatische Spaltbarkeit. — *Diisopropylamin-*

platinchlorid, $PtCl_6(NH_2 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$. Monokline Prismen, 1,326 : 1 : 1,559. — *Propylisopropylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH_2 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$. Dimorph: 1. Monokline Tafeln, 2,5693 : 1 : 1,9155, ac = 97° 48', vollkommene, basale Spaltbarkeit. 2. Aus 96%igem Äthylalkohol bei 4—5° C. monokline Krystalle wie die des Äthyldiisobutylaminplatinchlorids. — *Äthyl-norm.-butylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH_2 \cdot C_2H_5 \cdot C_4H_9)_2$. Rhombische Prismen, 0,4949 : 1 : 0,7181, sehr vollkommene brachy-, weniger vollkommenene makropinakoidale, deutliche, basale Spaltbarkeit. Starke Licht- und Doppelbrechung. Aus wss. Lsg. krystallisiert anfangs eine labile, kubische Modifikation. — *Äthylisobutylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH_2 \cdot C_2H_5 \cdot C_4H_9)$. Tetragonal, a : c = 1 : 2,3285. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach der Deuteropyramide, optisch einaxig, positive Doppelbrechung. — *Äthylisobutylaminplatinbromid*, $PtBr_6(NH_2 \cdot C_2H_5 \cdot C_4H_9)_2$, isomorph dem vorigen, a : c = 1 : 2,2935, (Deutero-)Pyramiden, sehr vollkommene Spaltbarkeit nach dieser Form, optisch bald ein-, bald zweiaxig (auch der nämliche Krystall), positive Doppelbrechung. — *Äthyl-aktiv-amylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH_2 \cdot C_2H_5 \cdot C_5H_{11})_2$, monokline Tafeln, 1,0456 : 1 : 2,4393, ac = 90° 14', sehr vollkommene, hemidomatische Spaltbarkeit. — *Propylisobutylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH_2 \cdot C_3H_7 \cdot C_4H_9)_2$, monokline, spitze Tafeln, 1,0954 : 1 : 2,6017, ac = 90° 16'. Spaltbarkeit wie beim vorigen.

Trisubstituierte Chloroplatinate. *Trimethylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3)_2$, Kubooktaeder, D. 2,015. Hexaedrische Spaltbarkeit. Das Platinbromid- u. Zinnchloriddoppelsalz haben vollkommene, bezw. unvollkommene, oktaedrische Spaltbarkeit. — *Dimethyläthylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5)_2$. Dimorph: 1. Rhombisch (bipyramidal) 0,8790 : 1 : 0,6670, ziemlich vollkommene basale Spaltbarkeit, negative Doppelbrechung. 2. Kubisch (labil), beim Auflösen rhombischer Krystalle entstehen häufig Oktaeder. — *Dimethyläthylaminzinnchlorid*, $SnCl_6(NH \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5)_2$. Regulär, Würfel mit Oktaeder, Spaltbarkeit nach letzterem. — *Methyldiäthylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$. Dimorph: 1. Monokline, dicke Tafeln, 0,9060 : 1 : 0,8457, ac = 98° 41,5', D. 1,968, sehr vollkommene prismatische Spaltbarkeit. 2. Monoklin (vergl. HIORTDAHL, Z. Krystall. 6. 469). — *Dimethylamindimethylpropylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3)(NH \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7)$. Monokline Tafeln, 1,0504 : 1 : 0,9909, ac = 95° 37'. D. 2,044. Sehr deutliche, pyramidale (111) Spaltbarkeit. — *Methyläthylpropylaminplatinchlorid*, $PtCl_6 \cdot (NH \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7)_2$, tetragonale Säulen, a : c = 1 : 0,9149. D. 1,882. Unvollkommene bis ziemlich vollkommene, prismatische Spaltbarkeit, schwache, positive Doppelbrechung. — *Triäthylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$, monokline Tafeln, 1,0028 : 1 : 0,9322, ac = 99° 37'. D. 1,903. Hemidomatische Spaltbarkeit. — *Diäthylpropylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7)_2$. Monokline Säulen, 0,7612 : 1 : 0,52006, ac = 102° 31'. D. 1,805. Vollkommene prismatische, ziemlich vollkommene basale Spaltbarkeit, negative Doppelbrechung. — *Methyldipropylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$, tetragonale Prismen, a : c = 1 : 0,9190, D. 1,737, sehr vollkommene, prismatische Spaltbarkeit, mäfsige, positive Doppelbrechung. — *Methyldiisopropylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$, rhombisch, Prismen mit der Pyramide, 0,7393 : 1 : 1,1388, D. 1,832, unvollkommene, prismatische Spaltbarkeit. — *Äthyldipropylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$, dimorph: 1. tetragonale Prismen, a : c = 1 : 0,9094, D. 1,726, sehr vollkommene, prismatische Spaltbarkeit, mäfsige, positive Doppelbrechung. Die 2. Modifikation bildet sich bei 107° und geht bei 78 u. 88° C. wieder in die erste über. — *Tripropylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$, dimorph: 1. Trikline Prismen, 1,1753 : 1 : 0,94608, bc = 86° 35', ac = 94° 64,5', ab = 83° 54'. D. 1,649, sehr vollkommene, pinakoidale Spaltbarkeit. 2. Aus w. wss. Lsg. bei über 30°. D. 1,568, rhombisch, 0,4829 : 1 : 0,4388, vollkommene, brachypinakoidale Spaltbarkeit. — *Äthylpropylisobutylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH \cdot C_2H_5 \cdot$

$C_3H_7 \cdot C_4H_9)_2$, tetragonal, a : c = 1 : 0,917 05, unvollkommene, prismatische Spaltbarkeit, positive Doppelbrechung. — *Äthyldiisobutylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH \cdot C_2H_5 \cdot C_4H_9 \cdot C_4H_9)_2$, dimorph: 1. Monokline Säulen, 1,0490 : 1 : 0,6237, ac = 91° 40′. D. 1,680. Sehr vollkommene, prismatische Spaltbarkeit, ziemlich starke Doppelbrechung. 2. Beim langsamen Abkühlen der h. konz. Lsg., rhombisch, 0,9470 : 1 : 2,5670. D. 1,563. Ziemlich vollkommene basale, weniger vollkcmmene brachypinakoidale Spaltbarkeit, positive Doppelbrechung. Unbeständig (unter 30° Umwandlung). — *Propyldibutylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH \cdot C_3H_7 \cdot C_4H_9 \cdot C_4H_9)_2$. D. 1,706. Dünne, monokline Tafeln, 1,0717 : 1 : 2,6101, ac = 91° 5′, sehr vollkommene, hemidomatische Spaltbarkeit (ist vielleicht das Chloroplatinat des Propyl-sekundär-Butylamins).

Tetrasubstituierte Chloroplatinate. *Tetramethylammoniumplatinchlorid*, $PtCl_6[N(CH_3)_4]_2$, regulär, oktaedrische Spaltbarkeit, D. 1,811. — *Tetraäthylammoniumplatinchlorid*, $PtCl_6[N(C_2H_5)_4]_2$, dimorph: 1. Monoklin (Tafeln oder kubooktaederähnlich), 0,9875 : 1 : 0,9348, ac = 90° 46′. D. 1,776, vollkommene, pyramidale Spaltbarkeit, mittelstarke, negative Doppelbrechung. 2. Aus 1. beim Erwärmen, regulär. — *Tetrapropylammoniumplatinchlorid*, $PtCl_6[N(C_3H_7)_4]_2$, dimorph: 1. Aus wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur trikline Säulen, 1,3228 : 1 : 0,8287, bc = 90° 34′, ac = 92° 11′, ab = 92° 10′, D. 1,515. 2. Aus. h. wss. Lsg. zwischen 100 und 40°, rhombische, dünne Tafeln oder dicke Prismen, 0,7771 : 1 : 1,7820. Vollkommene, basale Spaltbarkeit. (Z. Krystall. **36**. 321—85.) Etzold.

A. Hantzsch und **Cecil H. Desch**, *Über farbige organische Ferriverbindungen.* Es ist schon seit einiger Zeit bekannt, dafs die Färbungen schwacher organischer SS. (Phenole, Enole, Ketone, Diketone u. Hydroxamsäuren) durch $FeCl_3$ auf der B. von wirklichen Eisensalzen und nicht etwa von Oxydationsprodd. beruhen. Zur Darst. dieser Eisensalze kann man das Verf. von Claisen anwenden, das darin besteht, dafs man eine alkoh. Lsg. der betreffenden organischen Verb. zu einer konz. wss. Lsg. von $FeCl_3$ und Na-Acetat setzt, worauf sich das Salz entweder abscheidet oder mit Ä oder Bzl. ausgeschüttelt wird. Sehr vorteilhaft ist auch, wie die Vff. fanden, die Verwendung von Eisenäthylat (Grimaux, Bull. Soc. Chim. Paris [2] **41**. 157) in absolut. alkoh. Lsg., wenn die Eisensalze aus wss. Lsg. nicht ausfallen und auch nicht in äther. Lsg. zu bringen sind. Mit kolloidalem Eisenhydroxyd reagiert wohl Acetylaceton, nicht aber die Mehrzahl der übrigen schwachen SS.; dieses Verf. bietet daher keinen Vorteil vor den übrigen..

Ferriacetylaceton, $Fe(C_5H_7O_2)_3$. Nach Claisen's Verf. dargest.; granatrote Prismen oder Tafeln (aus A. oder Ä.), F. 179°. — *Aluminiumacetylaceton*, $Al(C_5H_7O_2)_3$. Nach Angabe von Combes dargestellt; weifse Krystalle (aus A.), F. 195°. Giebt in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ schwache, aber deutliche Rotfärbung. Ebenfalls nach Claisen's Methode lassen sich darstellen: *Ferribenzoylaceton*, hellrote Krystalle (aus Toluol), unl. in W.; *Ferrioxymethylencampher*, purpurfarbene Krystalle (aus Toluol), F. 200 bis 205°; *Ferribenzoylessigester*, $Fe(C_{11}H_{11}O_3)_3$, tiefrote Krystalle (aus A.), F. 128° (teilweise Zers.), unl. in W.; *Ferrioxalessigester*, $Fe(C_8H_{11}O_5)_3$, dunkelrotes, glänzendes Pulver (aus A. + W.) *Ferriacetessigester* konnte trotz mehrfacher Verss. nicht in analysenreinem Zustande dargestellt werden.

Ferrisalicylsäure, $(HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot O)_2FeOH + (C_2H_5)_2O$. Scheidet sich bei mehrtägigem Stehen der abgetrennten Ätherschicht aus, die man erhält, wenn man eine äther. Lsg. von Salicylsäure mit einer konz. wss. Lsg. von $FeCl_3$ und Na-Acetat schüttelt; granatrote Prismen, die ätherfrei purpurfarben sind und sich in W. mit violettroter, in Alkalien unverändert mit dunkelroter Farbe lösen [B. von Salzen $(Me'O_2C \cdot C_6H_4O)_2FeOH$]. Dafs der Verb. die ihr zugeschriebene Formel zukommt, ergiebt sich daraus, dafs reine Methylsalicylsäure mit $FeCl_3$ nicht reagiert. Die vio-

lette Verb. aus Phenol und $FeCl_3$ läßt sich auch bei Anwendung von Eisenäthylat nicht isolieren.

Acethydroxamsaures Eisen, $Fe(C_2H_4NO_2)_3$ B. aus alkoh. Lsgg. der S. u. Eisenäthylat; tiefrote Prismen, ll. in W. mit blutroter Farbe. — *Oxalodihydroxamsaures Eisen*, $C_2H_2O_4N_2 \cdot FeOH$, fällt als tiefvioletter Nd., wenn man eine Lsg. der S. in möglichst wenig verd. NaOH mit Essigsäure ansäuert und mit Ferriacetatlsg. versetzt; unl. in W., A. u. Ä., l. in Alkalien mit roter Farbe und ohne Abscheidung von Ferrihydroxyd. Explodiert beim Erhitzen. In ähnlicher Weise wie das oxalodihydroxamsaure Salz läfst sich auch das *salicylhydroxamsaure Eisen*, $(C_7H_5O_2N)FeOH$ darstellen, das sich ebenfalls unzers. in Alkalien mit roter Farbe löst.

Chlorhaltige Salze der Typen FeX_2Cl und $FeXCl_2$ in fester Form darzustellen, gelang den Vff. nicht.

Lanthanacetylaceton, $La(C_5H_7O_2)_3$. B. beim Schütteln einer erwärmten alkoh. Lösung des Ketons mit frisch gefälltem Lanthanhydroxyd; kleine weiße Nadeln, swl. in W.

Die meisten dieser Ferriverbb. sind swl. oder unl. in W., dagegen ll. in A., Ä., Chlf. u. Bzl.; einige von ihnen, z. B. diejenige des Acetylacetons, sind in wss. Lsg. fast Nichtelektrolyte. Die entsprechenden sehr schwachen SS. vermögen aus $FeCl_3$ in grofsem Umfange HCl frei zu machen, und dementsprechend werden solche Salze erst durch sehr grofsen Überschufs von HCl zerlegt. Auffallend ist ferner die Langsamkeit der Rk. des $FeCl_3$ mit solchen schwachen SS., sowie auch die Langsamkeit der Zers. derartiger Eisenverbb. durch HCl. Die Zers. der Salze von der Form FeX_3 (X = Radikal der schwachen organischen S.) durch HCl findet stufenweise statt, wobei als Zwischenglieder Salze der Zus. FeX_2Cl u. $FeXCl_2$ gebildet werden; höchstwahrscheinlich sind die intensiven Eisenchloridrkk. diesen chlorhaltigen Salzen zuzuschreiben.

Mit der grofsen Beständigkeit der meisten Verbb. vom Typus FeX_3 in wss. Lsg. und ihrer geringen elektrolytischen Dissociation hängt es auch zusammen, dafs derartige Lsgg. die meisten üblichen Rkk. auf Ferriionen nicht geben; nur starke Alkalien wirken vielfach zersetzend ein. Sämtliche Eisensalze, einschliefslich des ll. acethydroxamsauren Salzes, sind völlig geschmacklos.

Bezüglich der Konstitution farbiger organischer Ferriverbb. wird meist angenommen, dafs diese Ferriverbb. Eisen-Sauerstoffverbb. sind, da nur Enole die Eisenchloridrk. geben. Zur Entscheidung dieser Frage haben Vff. Verss. besonders mit Ferriacetylaceton angestellt, bei dem indessen alle Ketonrkk. mit Phenylhydrazin u. Hydroxylamin ausblieben; ebenso mifslangen alle Reduktions- und Acetylierungsversuche. Auch die Unters. der Aluminium- u. Lanthanverb. des Acetylacetons führte zu keiner Entscheidung; die Annahme von CLAISEN und W. WISLICENUS, dafs die betreffenden Eisenderivate das Metall an Sauerstoff gebunden enthalten, bleibt somit die einfachste und wahrscheinlichste. Über die Existenz isomerer Ferriverbb., deren eine auf die Enolform, die andere auf die Ketonform zu beziehen wäre, finden sich wohl einige Andeutungen in der Litteratur, jedoch ist keine Thatsache genügend sicher bekannt, die zur Annahme von Strukturisomerie in diesem Sinne nötigte.

Vff. untersuchten dann noch das Verhalten von Borsäure gegen Acetylaceton u. Brenzkatechin; dabei ergaben sich Andeutungen der B. komplexer Verbb., die ähnlich der Verb. zwischen Borsäure und Mannit stärker sauer sind, doch wurden diese nicht näher untersucht.

Im Anschlusse an die Verwendung des Eisenäthylats zur Darst. gewisser Ferrisalze schwacher SS. wurden die drei bekannten kolloidalen Lsgg. von Ferrihydrat nochmals genauer untersucht; alle drei Lsgg. reagieren mit Acetylaceton unter B. des bekannten Salzes, nicht aber mit Acetessigester. Da die kolloidalen Ferrihydrate häufig etwas chlorhaltig sind, so wurden auch noch besonders chlorreiche Lsgg., also

solche von Ferri- und Aluminiumoxychloriden von kolloidaler Beschaffenheit dargestellt und untersucht. (LIEBIG's Ann. **323**. 1—31. 18/7.) HELLE.

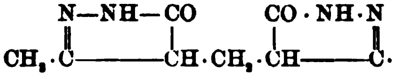
Paul Rabe und Fritz Elze, *Zur Kenntnis der 1,5-Diketone.* Die in der Litteratur als 1,5-Diketone beschriebenen, durch Kondensation von Aldehyden mit β-Ketonsäureestern bezw. 1,3-Diketonen oder durch Anlagerung von Körpern mit sauren Methylenwasserstoffatomen an α-β-ungesättigte Ketone oder Ketonsäureester dargestellten Verbb. zerfallen nach ihren Eigenschaften in zwei scharf voneinander geschiedene Gruppen, nämlich in solche Verbb., welche als 1,5-Diketone Pyridinderivate und als Bisacetessigester u. s. w. Dinatriumsalze liefern, und solche, welche gegenüber NH_3, NH_2OH, Phenylhydrazin und Na-Äthylat ein anormales Verhalten aufweisen. Aus dem Verhalten der Verbb. dieser beiden Gruppen gegen Hydrazinhydrat — die Vff. unterwarfen besonders die Abkömmlinge des Acet- und Benzoylessigesters, sowie des Acetylacetons einem genaueren Studium — geht nun hervor, daſs die Vertreter der ersten Gruppe als wahre 1,5-Diketone angesehen werden müssen, während diejenigen der zweiten Cyklohexanolone sind. Basen, wie Piperidin oder Natriumäthylat, vermögen also 1,5-Diketone, welche ein endständiges Methyl, $CH_3.CO.C''.C''.C''.CO\,C'''$, enthalten, in Cyklohexanolone, $\overline{CH_2.CO.C''.C''.C''.C}(OH).C'''$, umzulagern.

Vff. geben eine tabellarische Übersicht derjenigen Verbb., die nach ihrer Unters. nicht mehr als 1,5-Diketone, sondern als Cyklohexanolone zu bezeichnen sind, oder bei denen wegen Mangel an Beobachtungsmaterial eine Entscheidung zur Zeit nicht getroffen werden kann.

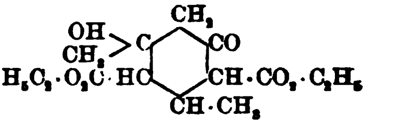
1,5-Diketone und Cyklohexanolone aus Acetessigester und Aldehyden. *Methylenbisacetessigester.* Bei seiner Darst. nach den Angaben KNOEVENAGEL's (LIEBIG's Ann. **281**. 94) läſst man das Reaktionsgemisch zweckmäſsig 4 bis 5 Stdn. lang bei einer —5° nicht übersteigenden Temperatur stehen; Kp_{35-45}. 200 bis 205° unter ganz geringer Zers. Giebt mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. *4-Methylenbis-3-methyl-5-pyrazolon* (I.), Rhomben, F. 326° (Zers.). Mit Hilfe dieser Verb. läſst sich die unter dem Einflusse von Piperidin beim Methylenbisacetessigester stattfindende Aldolkondensation leicht nachweisen; je länger der Ester mit Piperidin in Berührung bleibt, um so geringer ist die Ausbeute an wl. Methylenbismethylpyrazolon. Der dabei entstehende *3-Methylcyklohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4,6)* ist ein dickflüssiges Öl, das sich beim Erhitzen selbst unter stark vermindertem Drucke zersetzt.

Äthylidenbisacetessigester läſst sich als dickes, nicht erstarrendes Öl erhalten, wenn man 26 g Acetessigester, 2,2 g Acetaldehyd und 10 Tropfen Piperidin 8 Stdn. lang bei —15° u. dann 34 Stdn. lang bei +5° stehen läſst; er liefert mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. *4-Äthylidenbis-3-methyl-5-pyrazolon*, prismatische Nadeln, F. etwa 250° (Zers.). Die von KNOEVENAGEL (LIEBIG's Ann. **281**. 104; C. **94**. II. 662) als Äthylidenbisacetessigester beschriebene Verb., F. 79—80°, ist *3,5-Dimethylcyklohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4,6)* (II.), denn sie giebt beim Erwärmen mit 2 Mol.

I.



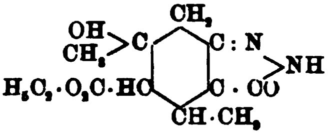
II.



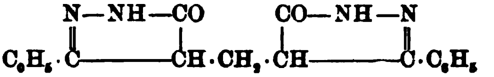
Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. *3,5-Dimethyl-3-oxy-4-carboxäthylcyklohexanolopyrazolon* (III.), F. 256° (Zers.) und mit Benzoylchlorid bei Ggw. von Piperidin ein *Dibenzoylderivat* als hellgelbes Öl, das bei 175—185° (? Ref.) siedet u. bei Zimmertemperatur

teilweise erstarrt. Das mittels Phenylisocyanat bereitete *Phenylurethan*, $C_{14}H_{21}O_3 \cdot OCO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Krystalle (aus Lg.), schm. bei 210° (vorher sinternd).

III.



IV.



Die bei der Einw. von 1 Mol. Benzaldehyd auf 2 Mol. Acetessigester bei Ggw. von Piperidin entstehenden drei stereoisomeren (β_1, β_2 u. β_3) Ester (RABE, LIEBIG's Ann. **313**. 162; C. **1900**. II. 1234) sind nicht Benzylidenbisacetessigester, sondern *3-Methyl-5-phenylcyklohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4,6)*. *Phenylhydrazon des β_1-Esters.* B. aus 1 Mol. Ester u. 2 Mol. Phenylhydrazin in alkoh. Lsg.; feine Nädelchen, F. 168—171° (Zers.). Mit überschüssigem Hydrazinhydrat entsteht sowohl aus dem β_1- wie dem β_2-Ester und auch aus der Enolform des Methylphenylcyklohexanolondicarbonsäureesters (α_1-Ester) das gleiche Pyrazolon, Prismen (aus A.), F. 257° (Zers.); der β_3-Ester liefert dagegen eine isomere Verb., weiſse, warzenförmig angeordnete Nädelchen (aus A.), F. 140°.

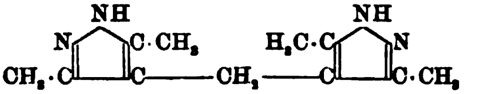
Gleichfalls als Cyklohexanolonderivate, *3-Methyl-5-m-* resp. *-p-nitrophenylcyklohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4,6)*, sind die Kondensationsprodd. aus m- resp. p-Nitrobenzaldehyd und Acetessigester (KNOEVENAGEL und SCHÜRENBERG, LIEBIG's Ann. **303**. 232; KNOEVENAGEL und HOFFMANN, ebenda 236; C. **99**. I. 103. 104) aufzufassen. Die m-Verb. liefert mit Hydrazinhydrat ein bei etwa 260° unter Zers. schmelzendes Pyrazolon; aus der β_1-Verb. der stereoisomeren p-Nitrophenylester entsteht mit dem gleichen Reagens eine bei 280° (Zers.), aus der β_2-Verb. dagegen eine bei etwa 260° (Zers.) schmelzende Verb.

1,5-Diketone aus Benzoylessigester und Aldehyden. Der aus 2 Mol. Benzoylessigester und 1 Mol. Formaldehyd entstehende *Methylenbisbenzoylessigester*, F. 86°, giebt beim Behandeln mit 2 Mol. Hydrazinhydrat *4-Methylenbis-3-phenyl-5-pyrazolon* (IV.), Blättchen (aus A.), F. 280° (Zers.). Gegen die Einw. von Piperidin erweist er sich als beständig.

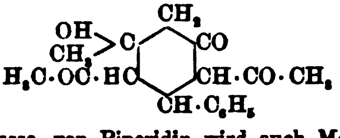
Benzylidenbisbenzoylessigester, durch Anlagerung von Benzoylessigester an Benzylidenbenzoylessigester erhalten, liefert ein sll., nur in annähernd reinem Zustande zu erhaltendes *4-Benzylidenbis-3-phenyl-5-pyrazolon;* besser eignet sich zum Nachweis der beiden Benzoylessigesterreste das mit p-Bromphenylhydrazin in alkoh. Lsg. bei 100° entstehende *4-Benzylidenbis-1-p-bromphenyl-3-phenyl-5-pyrazolon*, F. etwa 290° (Zers.).

1,5-Diketone und Cyklohexanolone aus Acetylaceton und Aldehyden. Das durch Kondensation von Formaldehyd und Acetylaceton gebildete *Methylenbisacetylaceton* ist ein dickes Öl, aus dem sich bei längerem Aufbewahren wenige Krystalle vom F. 181° (das entsprechende Cyklohexanolon?) ausscheiden. Mit Hydrazinhydrat liefert es das *4-Methylenbis-3,5-dimethylpyrazol* (V.), Rhomben (aus

V.



VI.



A.), F. 280° (vorher sinternd). Unter dem Einflusse von Piperidin wird auch Methylenbisacetylaceton in ein Cyklohexanolon verwandelt, allerdings konnte weder dieses Umwandlungsprod., noch das sich davon ableitende Pyrazolonderivat in reiner Form erhalten werden.

Das Verhalten des durch Kondensation von Acetylaceton und Benzaldehyd entstehenden sog. *Benzylidenbisacetylacetons* gegen Hydrazinhydrat läßt keinen Zweifel, dafs es ein Cyklohexanolon, u. zwar *3-Methyl-5-phenyl-4,6-diacetylcyklohexanol-(3)-on-(1)* (VI.) ist; das mit diesem Reagens aus ihm erhältliche *3-Methyl-3-oxy-4-acetyl-5-phenylcyklohexanolomethylpyrazol*, Prismen (aus A.), schm. bei 220° (Zers.). (LIEBIG's Ann. **323**. 83—112. 18/7. [20/4.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) HELLE.

Edgar Wedekind, *Über das Verhalten einiger Säurechloride bei der Chlorwasserstoffentziehung.* Läfst man, unter Ausschlufs der Luftfeuchtigkeit, starke Tertiärbasen (Pyridin, Triäthylamin u. dergl.) auf die Chloride gewisser einbasischer Carbonsäuren einwirken (Vf., LIEBIG's Ann. **318**. 99; C. **1901**. II. 881; vergl. auch S. 776), so wird dem Säurechlorid HCl entzogen, es fällt das Chlorhydrat der Base aus, u. der Rest (R)(R')C·CO, des Säurechlorids polymerisiert sich. Aus dem Rest C_2H_2O des *Acetylchlorids*, $CH_3 \cdot CO \cdot Cl$, erhält man so Dehydracetsäure, $C_8H_8O_4 = (C_2H_2O)_4$; aus *Propionylchlorid*, *Phenylessigsäurechlorid* u. *Hydroxizimmtsäure* wurden dagegen noch nicht näher untersuchte *Verbindungen* $C_9H_{12}O_3$, $C_{24}H_{18}O_3$ u. $C_{27}H_{24}O_3$ (Pyrononderivate?) gewonnen, deren Entstehung auf die Vereinigung von je 3 Resten des betreffenden Säurechlorids zurückzuführen ist. — Bringt man äquimolekulare Mengen Acetylchlorid und Triäthylamin in wasserfreiem Bzl. zusammen, so fällt das Chlorhydrat der Base aus, und das bräunliche Filtrat enthält, neben Essigsäureanhydrid und kleinen Mengen einer bei 213—214° sd., in h. W. und Alkalilaugen zwl., FEHLING'sche Lsg. in der Hitze unter B. eines Kupferspiegels reduzierenden Substanz, *Dehydracetsäure*. Je nachdem man diese S. mit FEIST (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 76) als 6-Methyl-3-acetopyronon (I.) oder mit COLLIE (J. Chem. Soc. London **77**. 971; C. **1900**. II. 625) als Acetonylpyronon (II.) auffafst, wird man als Zwischen-

I. II. III.

prod. der Rk. das Acetessigsäurechlorid, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$, oder das Tetracetsäurechlorid, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$, anzunehmen haben. — Um zu prüfen, ob auch wasserfreie Metallchloride den tertiären Basen analog wirken, wurden die Säurechloride mit sublimiertem *Eisenchlorid* in Rk. gebracht. Aus Acetylchlorid in CS_2 wurde hierbei in geringer Menge Dehydracetsäure erhalten; Propionylchlorid lieferte ein nicht zu reinigendes Öl (Kp. 220—225°), während HAMONET (Bull. Soc. Chim. Paris **50**. 356) hierbei unter anderen Bedingungen das Propionylpropionsäurechlorid, bezw. Diäthylketon gewonnen hat. — Aus *Isovaleriansäurechlorid* ergaben sich *Isovaleriansäureanhydrid* und ein nicht konstant sd. Öl, bezw. bei Anwendung von Ä. als Solvens Isovaleriansäureanhydrid und -äthylester. — Phenylierte Säurechloride liefern in indifferenten Solvenzien mit wasserfreien Metallchloriden nur dann Ringketone, wenn an den Benzolkern eine Kette von mindestens 3 Kohlenstoffatomen angeschlossen ist; so wurde aus *Hydrozimmtsäurechlorid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$, mit $FeCl_3$ in CS_2 *Hydrindon* (III.) erhalten, während Phenylessigsäurechlorid hauptsächlich Phenylessigsäureanhydrid ergab. (LIEBIG's Ann. **323**. 246—57. 13/8. Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

Wolf Müller, *Über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure in wässeriger Lösung. I. Der Reaktionsverlauf bei 50°. Brombernsteinsäure* zerfällt in wss. Lsg. unter Abspaltung von Bromwasserstoff u. B. von Äpfelsäure oder Fumarsäure. Letztere bildet sich hauptsächlich in stark saurer Lsg.; ob sie direkt oder erst durch Wasserabspaltung aus der Äpfelsäure entsteht, war für die vorliegende Unters. gleichgültig, da diese mafsanalytisch durchgeführt wurde, und die Änderung

der Acidität in beiden Fällen die gleiche ist. In den verdünnten Lsgg., mit welchen hauptsächlich gearbeitet wurde, findet eine Rückbildung der Brombernsteinsäure aus ihren Zersetzungsprod. nicht in merklichem Umfang statt, während in konzentrierteren Lsgg. eine solche Rückbildung erfolgt. Daher ist die Natur der Reaktionsprodd. gleichgültig. Die Rk. erfolgt praktisch nur nach der einen Richtung. Ggw. von starken SS. vermindert die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure beträchtlich. Gleiche Wirkung hat der Bromwasserstoff, der bei der Rk. entsteht. Es liegt also hier der Fall einer negativen Autokatalyse vor. Bei Ggw. von viel Brom- oder Chlorwasserstoff ist die Rk. eine solche erster Ordnung, da gegen die zugesetzte S. die bei der Rk. entstehende an Bedeutung zurücktritt. Dieselbe Konstante wie bei Zusatz von SS. erhält man auch bei der Zers. der rein wss. Lsg., wenn man die B. von Bromwasserstoff berücksichtigt. Der Vf. glaubt, daſs die Verzögerung der Rk. durch Wasserstoffionen dadurch zustandekommt, daſs die Brombernsteinsäureionen der Zers. hauptsächlich unterliegen, u. daſs deren Menge durch die die elektrolytische Dissociation der Brombernsteinsäure zurückdrängende Wirkung der Wasserstoffionen verringert wird. (Z. physik. Ch. **41**. 483—87. 18/8. Habilitationsschrift. Freiburg i. B.)

Bodländer.

George W. Rockwell, *Über die Elektrolyse der Brenztraubensäure.* Vf. hat sowohl die oxydierende, als auch die reduzierende Einw. des elektrischen Stromes auf Brenztraubensäure unter vielfach variierten Bedingungen untersucht. Bei der elektrolytischen Oxydation der Brenztraubensäure werden in je nach den Versuchsbedingungen wechselnden Mengenverhältnissen Acetaldehyd, Essigsäure und (bei Ggw. von A.) Essigester gebildet, bei der elektrolytischen Reduktion entsteht hauptsächlich Milchsäure. Bei der ersteren bildet sich wahrscheinlich auch Diacetyl, bei letzterer Propionsäure, doch konnten diese Verbb. nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 719—34. Aug. [12/3.] Univ. of Pennsylvania.)

Alexander.

Edward C. Franklin und **Orin F. Stafford**, *Reaktionen zwischen sauren und basischen Amiden in flüssigem Ammoniak.* Die groſse Ähnlichkeit, welche flüssiges Ammoniak und Wasser als elektrolytische Lösungsmittel zeigen, ist in letzter Zeit mehrfach hervorgehoben worden (vergl. Franklin und Kraus, Amer. Chem. J. **20**. 820. 836; **21**. 1. 9; **23**. 277; C. **99**. I. 330. 331. 515; **1900**. I. 1188; Frenzel, Z. f. Elektrochemie **6**. 479; C. **1900**. I. 943). So wurde auch darauf hingewiesen, daſs saure u. basische Amide sich gegen flüssiges Ammoniak ganz analog verhalten, wie SS. und Basen gegen W. Es war daher anzunehmen, daſs die sauren u. basischen Amide auch miteinander ebenso reagieren würden, wie es SS. und Basen in wss. Lsg. thun, z. B. nach der Gleichung:

$$KNH_2 + CH_3 \cdot CONH_2 = CH_3 \cdot CONHK + NH_3.$$

Vff. haben nun die Richtigkeit dieses Schlusses durch Darst. einer Anzahl Salze von Säureamiden bestätigt. Es verhält sich daher flüssiges Ammoniak auch bezüglich der Salzbildung analog dem W.

Die meisten Salze wurden mit Hilfe von Kaliumamid dargestellt. Metallisches Kalium wurde in flüssiges Ammoniak eingeführt, wobei es sich mit blauer Farbe unter B. von Kaliumammonium löst. Nach mehrstündigem Stehen aber entfärbt sich die Lsg. unter H-Entw., und es entsteht eine Lsg. von Kaliumamid. Zu dieser wurden dann die betreffenden Säureamide gefügt. Betreffs der Einzelheiten der Reindarst. muſs auf die Originalarbeit verwiesen werden. Es wurden folgende Verbb. erhalten und zum gröſsten Teil auch analysiert:

1. Kaliumsalze. *Monokaliumacetamid*, $CH_3 \cdot CONHK + nNH_3$, aus äquimolekularen Mengen Kaliumamid u. Acetamid in flüssigem Ammoniak, oder durch

Einw. von metallischem Kalium auf eine Lsg. von Acetamid in flüssigem Ammoniak. Farblose Krystalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur infolge Verlustes von Krystallammoniak trübe werden. — *Dikaliumacetamid*, $CH_3 \cdot CONK_2$, sll. in fl. NH_3. — *Kaliumphenylacetamid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONHK + nNH_3$, Nadeln. — *Monokaliumbenzamid*, $C_6H_5 \cdot CONHK$, krystallinisch, zl. in fl. NH_3. — *Dikaliumbenzamid*, $C_6H_5 \cdot CONK_2$. — *Monokaliumbenzolsulfonamid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NHK$, farblose Krystalle, zl. in fl. NH_3, ll. im Überschufs des sauren, aber unl. in dem des basischen Amids. — *Dikaliumbenzolsulfonamid*, $C_6H_5 \cdot SO_2NK_2$, amorph. — *Monokalium-p-toluolsulfonamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NHK$, amorph. — *Monokalium-m-methoxybenzolsulfonamid*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NHK$, gut ausgebildete Krystalle. — *Dikalium-m-methoxybenzolsulfonamid*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NK_2$, unl., amorph. — *Monokalium-p-methoxybenzolsulfonamid*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NHK$, krystallinisch, sl. in fl. NH_3. — *Dikalium-p-methoxybenzolsulfonamid*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NK_2$, amorph, unl. — *Monokaliumsulfamid*, $SO_2N_2H_3K$, weifs, amorph. — *Dikaliumsulfamid*, $SO_2N_2H_2K_2$, amorph. Während die Existenz zweier Amidogruppen im Sulfamid eigentlich die B. von vier Kaliumsalzen voraussehen läfst, gelang es doch nicht, aufser dem Mono- u. Dikaliumsalz noch ein anderes zu erhalten. — Dasselbe trifft auch beim Harnstoff zu, von welchem ebenfalls nur zwei Kaliumsalze existenzfähig zu sein scheinen. *Monokaliumharnstoff*, $CO \cdot N_2H_3K$, farblose, kleine Nadeln. *Dikaliumharnstoff*, $CO \cdot N_2H_2K_2$, gelatinös. — *Kaliumsaccharin*, $C_6H_4{<}^{CONHK}_{SO_2NHK}$ (?), gelatinös. Es wurde ferner konstatiert, dafs noch eine grofse Anzahl von Säureamiden mit Kaliumamid reagieren, doch wurden die entstandenen Salze nicht isoliert.

2. Natriumsalze. Natrium verhält sich gegen flüssiges Ammoniak genau so wie Kalium, nur geht die entstehende blaue Lsg. viel langsamer in *Natriumamid* über. Letzteres bildet farblose, körnige Krystalle der Zus. $NaNH_2$. — *Mononatriumacetamid*, $CH_3 \cdot CONHNa + nNH_3$, entsteht analog der entsprechenden Kaliumverb.; gut ausgebildete Krystalle, ll. in NH_3.

3. Magnesiumsalze. Magnesium wird ebenso wie K u. Na von vielen Säureamiden in fl. NH_3 leicht angegriffen, gegen einige ist es dagegen ziemlich indifferent *Magnesiumacetamid*, $(CH_3CONH)_2Mg + 4NH_3$, entsteht beim Hinzufügen von metallischem Mg zu einer Lsg. von Acetamid; farbl., körnige Krystalle, zl. in NH_3. Absorbiert an der Luft schnell W. unter B. einer zähen M. — *Magnesiumbenzolsulfonamid*, $(C_6H_5 \cdot SO_2NH)_2Mg + nNH_3$, farblose Krystalle, wl. — *Magnesiumcyanamid*, $CNNMg + nNH_3$, körnige Krystalle, färben sich beim Stehen rötlich. (Amer. Chem. J. **28**. 83—107. August 1902. [Herbst 1901.] Lawrence. University of Kansas. Laboratory of Physical Chemistry.) FAHRENHORST.

Henry L. Wheeler u. **George S. Jamieson**, *Untersuchungen über Thiocyanate und Isothiocyanate.* V. In den früheren Abhandlungen ist gezeigt worden, dafs die Ansicht MICHAEL's (J. pr. Chem. [2] **37**. 509; C. **88**. II. 1202), für die B. der Isothiocyanate sei die Negativität der KW.-Radikale mafsgebend, nicht zutrifft. Von den 20 möglichen Halogeniden, die aus Methylbromid durch Substitution von Wasserstoff durch die Gruppen $-CH_3$, $-C_6H_5$ und $-CO_2C_2H_5$ entstehen, giebt nur Diphenylmethylbromid ein Isothiocyanat. Dieses Verhalten scheint allen Halogeniden gemeinsam zu sein, die aus Methylbromid durch Eintritt zweier aromatischer Radikale entstehen. Vff. fanden, dafs Phenyl-α-naphtylmethylbromid und Di-α-naphtylmethylbromid ebenfalls Isothiocyanate geben, desgleichen Phenyl-p-tolylmethylbromid, $C_6H_5CHBrC_6H_4CH_3$, während das isomere p-Benzyl-1'-bromtoluol, $C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2Br$, ein normales Thiocyanat bildet. Dafs die betreffenden Rhodanide Isothiocyanate sind, folgt daraus, dafs sie mit Aminen bei gewöhnlicher Temperatur Thiobarnstoffe geben, und dafs bei der Einw. von Thioessigsäure u. Thiobenzoësäure unter Entw.

von CS_2 substituierte Amine gebildet werden. Die Thatsache, dafs die erwähnten Bromide mit KCNS Isothiocyanate geben, und die Leichtigkeit, mit der letztere mit Aminen (besonders β-Naphtylamin) reagieren, kann zur Bestimmung der Stellung von Halogen in den dem Diphenylmethan homologen und analogen Verbb. benutzt werden. — Bei Annahme der KEKULÉ'schen Benzolformel enthalten alle Halogenide, welche Isothiocyanate liefern, in 2,3-Stellung zum Halogen eine doppelte Bindung. Die Gruppe $CH_2{=}CH\cdot CH_2X$ ist jedoch auch in Halogeniden enthalten, die keine Isothiocyanate geben. Wahrscheinlich ist neben dem Vorhandensein einer doppelten Bindung in 2,3-Stellung eine genügende Negativität für die B. der Isothiocyanate mafsgebend.

Experimenteller Teil. *Phenyl-p-tolylmethylbromid*, $C_{14}H_{13}Br = C_6H_5CHBr\cdot C_6H_4CH_3$. B. Phenyl-p-tolylcarbinol wird in einem Strome von trockenem HBr auf 100° erhitzt, bis die erforderliche Gewichtszunahme stattgefunden hat. Dünnflüssiges, rotes Öl, das in einer Kältmischung nicht erstarrt. *Phenyl-p-tolylmethylisothiocyanat*, $C_{15}H_{13}NS = C_6H_5CH(NCS)C_6H_4CH_3$, entsteht bei zweitägigem Erhitzen des Bromids mit KCNS in Bzl. Dünnflüssiges, rötlich gefärbtes Öl, dessen Dämpfe die Augen reizen. — *Phenyl-p-tolylmethylacetamid*, $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5(CH_3C_6H_4)\cdot CHNHCOCH_3$, wurde durch Einw. von Thioessigsäure auf das Isothiocyanat erhalten, wobei die B. von CS_2 nachgewiesen werden konnte. Farblose, flache, rechtwinkelige Prismen aus Ä., F. 129,4—131°. Scheidet sich aus h. W. als Öl aus. — *Phenyl-p-tolylmethylthioharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5(CH_3C_6H_4)CHNHCSNH_2$, entsteht beim Lösen des Isothiocyanats in alkoh. NH_3. Büschel oder Kugeln farbloser Nadeln (aus A.), F. 162—163°. — *Phenyl-p-tolylmethylphenylthioharnstoff*, $C_{21}H_{20}N_2S = C_6H_5(CH_3C_6H_4)CHNHCSNHC_6H_5$, entsteht sehr leicht aus Anilin und dem Isothiocyanat. Farblose, flache Prismen (aus A.), F. 159°. Beim Mischen der alkoh. Lsgg. des Isothiocyanats und β-Naphtylamins fällt *Phenyl-p-tolylmethyl-β-naphtylthioharnstoff*, $C_{25}H_{22}N_2S = C_6H_5(CH_3C_6H_4)CHNHCSNHC_{10}H_7$, aus. Büschel schlanker, farbloser Nadeln (aus A.), F. 170°.

Phenyl-α-naphtylmethylbromid, $C_{17}H_{13}Br = C_6H_5(C_{10}H_7)CHBr$, wurde durch Bromieren von α-Benzylnaphtalin bei 140—150° erhalten. Dunkelrotes Öl. Die Benzollsg. desselben giebt bei 48stündigem Erhitzen mit KCNS *Phenyl-α-naphtylmethylisothiocyanat*, $C_{18}H_{13}NS = C_6H_5(C_{10}H_7)CHNCS$. Dickflüssiges, rotes Öl, das nicht beim Abkühlen, aber nach sechsmonatlichem Stehen krystallisiert und dann kleine Plättchen (aus PAe.) bildet, F. 76—77°. — *Phenyl-α-naphtylmethylacetamid*, $C_{19}H_{17}ON = C_6H_5(C_{10}H_7)CHNHCOCH_3$, wurde aus dem rohen Isothiocyanat beim Erhitzen mit Thioessigsäure in Bzl. erhalten; kleine Nadeln (aus Toluol + etwas A.), F. 210°. Thiobenzoësäure bewirkt analog die B. von *Phenyl-α-naphtylmethylbenzamid*, $C_{24}H_{19}ON$, F. 158°. — *Phenyl-α-naphtylmethylthioharnstoff*, $C_{18}H_{16}N_2S = C_6H_5(C_{10}H_7)\cdot CHNHCSNH_2$, aus dem Isothiocyanat und alkoh. NH_3. Rechtwinkelige Prismen (aus A.), F. 197—198°, unl. in W. und swl. in 20%ig. NaOH. Entsprechend wurden aus den betreffenden Aminen erhalten: *Phenyl-α-naphtylmethylmethylthioharnstoff*, $C_{19}H_{18}N_2S = C_6H_5(C_{10}H_7)CHNHCSNHCH_3$, kleine Prismen (aus A.), F. 175—176°; *Phenyl-α-naphtylmethyldiäthylthioharnstoff*, $C_{22}H_{24}N_2S = C_6H_5(C_{10}H_7)CHNHCSN\cdot(C_2H_5)_2$, flache Prismen, F. 112—113°; *Phenyl-α-naphtylmethyldiisobutylthioharnstoff*, $C_{26}H_{32}N_2S = C_6H_5(C_{10}H_7)CHNHCSN(C_4H_9)_2$, Büschel dünner Krystalle (aus A.), F. 142—143°; *Phenyl-α-naphtylmethylphenylthioharnstoff*, $C_{24}H_{20}N_2S = C_6H_5(C_{10}H_7)\cdot CHNHCSNHC_6H_5$, farblose Prismen (aus Toluol + Äthylbenzoat), F. 185°; *Phenyl-α-naphtylmethylmethylphenylthioharnstoff*, $C_{25}H_{22}N_2S = C_6H_5(C_{10}H_7)CHNHCSN\cdot(CH_3)C_6H_5$, weifses, krystallinisches Pulver (aus Toluol), F. 182—183°; *Phenyl-α-naphtylmethylmetachlorphenylthioharnstoff*, $C_{24}H_{19}N_2ClS = C_6H_5(C_{10}H_7)CHNHCSNH\cdot C_6H_4Cl$, farbl., nadelförmige Prismen (aus A.), F. 172—173°; *Phenyl-α-naphtylmethylmetanitrophenylthioharnstoff*, $C_{24}H_{19}O_2N_3S = C_6H_5(C_{10}H_7)CHNHCSNHC_6H_4NO_2$,

hellgelbe Prismen (aus A.), F. 191°, wl. in A.; *Phenyl-α-naphtylmethyl-β-naphtylthioharnstoff*, $C_{28}H_{22}N_2S = C_6H_5(C_{10}H_7)CHNHCSNHC_{10}H_7$, farblose Nadeln (aus Toluol), F. 195°. — *Phenyl-α-naphtylmethylphenylthiosemicarbazid*, $C_{24}H_{21}N_3S = C_6H_5(C_{10}H_7)\cdot CHNHCS(C_6H_5)N\cdot NH_2$, entsteht aus dem Isothiocyanat u. Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. Schmilzt roh bei ca. 154°, nach dem Wiedererstarren bei 174—175°, nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 178—179°. Wahrscheinlich findet Umlagerung in $C_6H_5(C_{10}H_7)CHNHCSNH—NHC_6H_5$ statt.

Di-α-naphtylmethan entsteht in besserer Ausbeute als nach der von GRABOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 1605) angegebenen Methode, wenn 23 g Essigsäurechlormethylester, 60 g Naphtalin und 15 g geschmolzenes und pulverisiertes $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade erwärmt werden, bis kein HCl mehr entweicht. Kp_{14}. 270—272°, F. 99—100°. Durch Bromieren des KW-stoffes bei 135—145° wurde *Di-α-naphtylmethylbromid*, $C_{21}H_{15}Br = (C_{10}H_7)_2CHBr$, dargestellt. Nadelförmige Prismen (aus Bzl.), F. 181—182°, ll. in Chlf., wl. in Lg. — *Di-α-naphtylmethylisothiocyanat*, $C_{22}H_{15}NS = (C_{10}H_7)_2CHNCS$, entsteht bei dreitägigem Kochen des Bromids mit KCNS in Benzol, farblose, rechtwinkelige Prismen (aus A.), F. 124—125°. Das Rhodanid giebt mit Anilin *Di-α-naphtylmethylphenylthioharnstoff*, $C_{28}H_{22}N_2S = (C_{10}H_7)_2CHNHCSNHC_6H_5$, farblose Nadeln (aus Äthylbenzoat), F. 225—226°, wl. in Toluol und Amylacetat. Aus Methylanilin u. dem Rhodanid entsteht *Di-α-naphtylmethylmethylphenylthioharnstoff*, $C_{29}H_{24}N_2S = (C_{10}H_7)_2CHNHCSN(CH_3)C_6H_5$, feine Nadeln (aus Toluol), F. 210—211°. Entsprechend wird *Di-α-naphtylmethyl-β-naphtylthioharnstoff*, $C_{32}H_{24}N_2S = (C_{10}H_7)_2CHNHCSNHC_{10}H_7$, gebildet, F. 218—219° (aus Amylacetat).

Zur Ergänzung früherer Unterss. wurde Thioessigsäure auf *Methylphenylmethylrhodanid*, $CH_3(C_6H_5)CHSCN$, einwirken gelassen. Die Rk. verläuft träge, und es wird *Methylphenylmethylacetyldithiourethan*, $C_{11}H_{13}ONS_2 = CH_3CONHCS\cdot SCH(CH_3)\cdot C_6H_5$, gebildet, lange, gelbe Prismen (aus A.), F. 99—100°, unzers. in Alkali l. Die Einw. von Thiobenzoësäure auf *Isopropylthiocyanat* führte zur B. von *Benzoyldithioisopropylcarbamat*, $C_{11}H_{13}ONS_2 = C_6H_5CONHCS\cdot SC_3H_7$, glänzende, gelbe Platten (aus A.), F. 74—75°. Diese beiden Rhodanide sind demnach normale Thiocyanate. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 743—54. August. [14/4.] Sheffield. Lab. of Yale Univ. New-Haven. Conn.) ALEXANDER.

Henry A. Torrey, *Über die Einwirkung von Äthylendibromid auf p-Nitrosodimethylanilin.* Beim Erhitzen von Äthylendibromid mit Dimethylanilin erhielt SCHOOP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 2196) ein Dibenzylderivat, indem eins der H-Atome des Ringes angegriffen wurde. Ist aber die p-Stellung im Dimethylanilin besetzt, so nimmt die Rk. einen anderen Verlauf. So wird bei Einw. von Äthylendibromid auf p-Nitrosodimethylanilin die Nitrosogruppe angegriffen, und es entsteht neben p-Nitrosodimethylanilinbromhydrat eine Verb., welche zwei Moleküle der Base, verknüpft durch einen Äthylenrest, enthält. Die Rk. geht nach der Gleichung vor sich:

$$4NO\cdot C_6H_4N(CH_3)_2 + BrCH_2\cdot CH_2Br =$$
$$2NO\cdot C_6H_4N(CH_3)_2\cdot HBr + [ON\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2C_2H_4.$$

Die letzterwähnte Verb. entsteht nicht durch Verknüpfung der Aminogruppen, da sie noch Salze mit organischen SS. bildet; sie ist auch kein Dibenzylderivat, da sie gegen Mineralsäuren äußerst unbeständig ist. Die Rk. scheint vielmehr so vor sich zu gehen, daß die Nitrosogruppe in Mitleidenschaft gezogen wird, und zunächst ein Additionsprod. entsteht, ähnlich den aus Benzoylchlorid oder Methyljodid und p-Nitrosodimethylanilin gebildeten. Dieses Additionsprodukt spaltet dann HBr ab, welches durch das noch unangegriffene p-Nitrosodimethylanilin gebunden wird. Auf welche Weise die Addition und die darauf folgende HBr-Abspaltung vor sich geht,

und welche Konstitution daher die entstehende Verb. hat, kann zur Zeit nicht entschieden werden.

Experimenteller Teil. Erhitzt man 40 g p-Nitrosodimethylanilin mit 160 g Äthylendibromid für 6 Minuten auf dem Wasserbade, so entsteht eine rötlichbraune Fällung, welche aus einem Gemisch von p-Nitrosodimethylanilinbromhydrat und Di-p-nitrosodimethylanilinäthylen besteht. *Di-p-nitrosodimethylanilinäthylen*, $C_{18}H_{22}\cdot O_2N_4 = ON\cdot C_6H_4N(CH_3)_2\cdot C_2H_4\cdot N(CH_3)_2C_6H_4\cdot NO$, wird durch Auskochen des Reaktionsprod. mit A. und Umkrystallisation des Rückstandes aus Amylalkohol rein erhalten. Dunkelrote Nadeln, zers. sich bei 230—240°, l. in Chlf. und Eg., swl. in A., unl. in W. Wird durch Zn und Essigsäure reduziert, ebenso durch Natriumamylat in amylalkoh. Lsg. Im letzteren Falle entsteht Tetramethyldiamidoazoxybenzol. Die Lsg. der Base in Chlf. liefert mit Pikrinsäure ein Pikrat, $[C_6H_4NO\cdot N(CH_3)_2]_2C_2H_4\cdot[C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$, gelbe Krystalle, F. ca. 155° unter Zers., l. in k. Chlf. mit gelber Farbe, swl. in Ä., l. in h. A. mit roter, durch Zers. in Base und Pikrinsäure veranlaßter Farbe. Heißes W. bewirkt ebenfalls Dissociation in Base und S. — Di-p-nitrosodimethylanilinäthylen ist außerordentlich empfindlich gegen Mineralsäuren. Läßt man z. B. Äthylendibromid auf p-Nitrosodimethylanilin in alkoh. Lsg. einwirken, so wird die zunächst entstehende Verb. durch die infolge Hydrolyse des p-Nitrosodimethylanilinbromhydrats gebildete Bromwasserstoffsäure zers., u. die Nitrosogruppen werden zum Teil unter B. von Tetramethyldiamidoazoxybenzol reduziert. Dieselbe Verb. entsteht auch, wenn man Di-p-nitrosodimethylanilinäthylen mit p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in alkoh. Lsg. kocht. — Die Base löst sich leicht in verd. HCl u. H_2SO_4 unter Zers. Am besten aber läßt sich die Einw. von Mineralsäuren auf Di-p-nitrosodimethylanilinäthylen bei Anwendung von verd. HNO_3 verfolgen. Fügt man 5 g der Verb. zu 38 ccm 15%iger HNO_3, verd. mit 38 ccm W., so entsteht eine Fällung von p-Nitrosodimethylanilinnitrat. Aus dem Filtrat läßt sich außer Ameisensäure eine aus A. in gelben Platten krystallisierende neue *Verbindung* vom F. 255—256° isolieren, deren Konstitution noch aufzuklären bleibt; sie löst sich in Eg. mit blauer Farbe; die Lsg. in Chlf. wird durch sehr verd. Lsgg. von Br oder Cl in Chlf. wundervoll blau gefärbt. HNO_3 wirkt also auf Di-p-nitrosodimethylanilinäthylen derart ein, daß zunächst Hydrolyse stattfindet; dann wird die eine Nitrosogruppe auf Kosten des hydrolysierten Äthylenrestes reduziert, während letzterer selbst durch den O der Nitrosogruppe und die Salpetersäure zu Ameisensäure oxydiert wird.

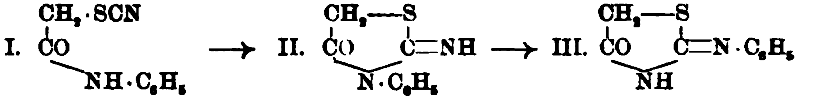
p-Nitrosodimethylanilin. Das Bromhydrat wurde zugleich auch aus der Base und HBr in Methylalkohol dargestellt. Gelbe Krystalle, zersetzen sich bei 207°. — Chloroplatinat, $[C_6H_4NO\cdot N(CH_3)_2HCl]_2PtCl_4$, aus dem Brom- oder Chlorhydrat der Base in methylalkoh. Lsg. und Platinchlorid; orangerot, krystallinisch. — Nitrat, $NO\cdot C_6H_4N(CH_3)_2HNO_3$, Krystalle, F. 162° unter Zers. — Pikrat, $NO\cdot C_6H_4N(CH_3)_2\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus der Base und Pikrinsäure in Bzl. Rechteckige Platten aus W., zers. sich bei ca. 140°, zum Teil aber schon bei niedrigerer Temperatur. L. in k. A. mit gelber Farbe, wl. in Eg., Chlf., Bzl., unl. in Ä. (Amer. Chem. J. 28. 107—21. August. University of Vermont. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

Frederick L. Dunlap, *Die Darstellung von Acylaminen durch doppelte Umsetzung der Natriumsalze einbasischer Säuren mit Aminhydrochloriden.* Im Verlauf anderer Unterss. fand Vf., daß Natriumacetat und Anilinhydrochlorid beim Erhitzen unter B. von Acetanilid auf einander einwirken. Bei näherer Prüfung zeigte es sich, daß eine Rk. von allgemeiner Anwendbarkeit vorliegt. Der Reaktionsverlauf entspricht den Gleichungen:

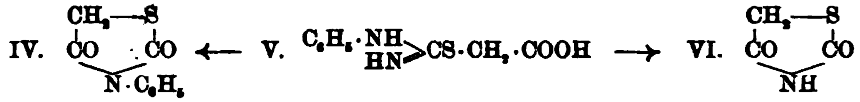
I. $RCOONa + R'NH_2HCl = NaCl + RCOOH + R'NH_2$
II. $RCOOH + R'NH_2 = RCOONH_3R$
III. $RCOONH_3R = RCONHR' + H_2O$.
R' kann auch H sein.

Experimenteller Teil. Es wurden gewöhnlich molekulare Mengen der wasserfreien Salze in einer Reibschale innig gemischt und dann im geschlossenen Rohre 4—12 Stunden lang auf die betreffende Temperatur erhitzt. So wurden erhalten: Acetanilid aus Natriumacetat und Anilinhydrochlorid bei 165° (für Natriumacetat kann auch Calciumacetat verwendet werden; Reaktionstemperatur 197°); o-Acettoluid aus Natriumacetat und o-Toluidinhydrochlorid bei 320°; Acetamid aus Natriumacetat und Salmiak bei 240°; Benzanilid aus Natriumbenzoat und Anilinhydrochlorid bei 245°; Benzamid aus Natriumbenzoat u. Salmiak bei 260°; Methylbenzamid aus Natriumbenzoat u. Methylaminhydrochlorid bei 280°. Formanilid konnte aus Natriumformiat u. Anilinhydrochlorid nicht erhalten werden; wahrscheinlich wird die Ameisensäure bei der Reaktionstemperatur in W. und Kohlenoxyd gespalten (vgl. Lorin, Jahresbericht **1876**. 515). (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 758 bis 763. August. [13/5.] Chem. Lab. Univ. of Michigan.) Alexander.

Henry L. Wheeler und **Treat B. Johnson**, *Über die molekulare Umlagerung von Thiocyanacetaniliden in labile Pseudothiohydantoine und die molekulare Umlagerung der letzteren in stabile Isomere.* Die Frage der Struktur der Pseudothiohydantoine ist noch nicht gelöst, da bei allen Darstellungsweisen, wo isomere Verbb. zu erwarten sind, stets dieselbe Verb. erhalten wird. Dem Phenylpseudothiohydantoin, welches sowohl aus Chloracetanilid und Thioharnstoff, als auch aus Chloressigsäureester und Phenylthioharnstoff, sowie aus Phenylthiohydantoinsäure und Essigsäure entstand, schrieb P. Meyer die Konstitution II. zu, welche auch lange Zeit als richtig angenommen wurde. Sie stützte sich auf die B. von N-Phenyl-α-μ-diketo-



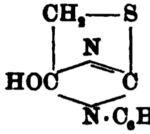
tetrahydrothiazol (IV.) beim Kochen der Verb. mit HCl. Von einigen Forschern wurde dem Phenylpseudothiohydantoin auch die Formel III. zugeschrieben. Vff. fanden nun zunächst, daſs die Konstitution der Verb. nicht durch Kochen mit HCl bestimmt werden kann, da hierbei neben dem erwähnten Thiazol auch α-μ-Diketotetrahydrothiazol (VI.) entsteht. Die B. beider Verbb. ist durch vorhergehende

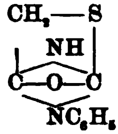


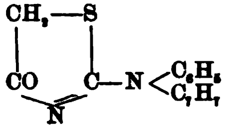
Verseifung des cyklischen Amids unter B. von Phenylthiohydantoinsäure (V.) zu erklären. Da die Pseudothiohydantoine Cykloacylpseudothioharnstoffe sind, so war anzunehmen, daſs bei ihnen dieselben molekularen Umlagerungen eintreten würden, wie im Fall der analogen acyklischen Verbb. (vgl. Wheeler, Amer. Chem. J. **27**. 270; C. **1902**. I. 1300). Auf diese Annahme weist auch eine allerdings unrichtig gedeutete Beobachtung von Frerichs und Beckurts (Arch. der Pharm. **238**. 615; C. **1900**. II. 1270) über die Umlagerung der aus Chloracet-p-toluid und Kaliumthiocyanat erhaltenen Verb. hin.

Vff. stellten nun Rhodanacetanilide nach Grothe's Angaben (Arch. der Pharm. **238**. 610; C. **1900**. II. 1269) dar und fanden zunächst, daſs die Phenyl-, o-Tolyl- und p-Xylylverb. wirklich Rhodanide sind, während das sogenannte Rhodanacet-

p-toluid und Rhodanacet-p-phenetidid weder normale, noch Isothiocyanate sind. Vielmehr ist die erstere Verbindung ein labiles Pseudothiohydantoin analog dem in Formel II. dargestellten Typus; die zweite aber gehört ebenso wie das längst bekannte Phenylthiohydantoin den stabilen Thiohydantoinen des Typus III. an. Die molekulare Umlagerung des Thiocyanacetanilids in das stabile Thiohydantoin geht ferner genau so vor sich, wie es frühere Resultate (l. c.) vermuten liefsen. Erwärmt man Chloracetanilid und Kaliumthiocyanat in starkem A. eine halbe Stunde, so entsteht normales Thiocyanacetanilid (I.), welches beim Schmelzen auf dem Wasserbad in das labile Phenylpseudothiohydantoin (II.) übergeht. Erhitzt man letzteres länger als 15 Minuten auf dem Wasserbad, so lagert es sich in das schon von P. MEYER 1877 erhaltene stabile Isomere (III.) um. Die Struktur der Verbb. wurde hauptsächlich durch ihr Verhalten gegen Thioessigsäure erschlossen. Die Umlagerung der labilen in die stabile Form geht vielleicht so vor sich, dafs die erstere sich kondensiert unter B. einer intermediären Verb. der Formel VII. oder VIII.

VII. 

VIII. 

IX. 

Von diesen ist VII. die wahrscheinlichere, und es ist sogar nach den bisherigen Versuchen nicht ausgeschlossen, dafs dem labilen Pseudothiohydantoin selbst diese Struktur zukommt. Diese Fragen sollen demnächst näher untersucht werden.

Experimenteller Teil. *Normales Thiocyanacetanilid*, $C_9H_8ON_2S$ (I.), farblose Nadeln, F. ca. 91°, etwas niedriger bei langsamem, 94° bei schnellem Erhitzen. Bildet, aus A. krystallisiert, Platten vom F. 86–88°. Aus Bzl. krystallisiert es in dünnen Platten, welche Krystallbenzol enthalten, das sie an der Luft verlieren. Beim Erhitzen mit Thioessigsäure in Bzl. entsteht *Acetylthioglykollanilid*, $C_{10}H_{11}O_2NS = CH_3CO \cdot SCH_2CONHC_6H_5$; dieselbe Verb. wurde auch aus Chloracetanilid und thioessigsaurem Natrium erhalten. Prismen aus A., F. 97—98°. Bei anderen Versuchen entstanden aus Thiocyanacetanilid u. Thioessigsäure ein nicht näher untersuchtes Acetyldithiourethan, sowie das *Dithiourethan*, $C_9H_{10}ON_2S_2 = H_2NCS \cdot SCH_2CONHC_6H_5$, Platten aus A., F. 162° unter leichter Zers. Alkali wirkt auf Thiocyanacetanilid ein unter B. von *Phenylthiohydantoinsäure*, $C_9H_{10}O_2N_2S = C_6H_5N : C(NH_2)SCH_2$ COOH, farblose, krystallinische Fällung, unl. in A., F. 185—190° unter Zers. [Die FF. aller beschriebenen Hydantoinsäuren sind unscharf und daher nur annähernd gegeben.] — Beim kurzen Schmelzen von Thiocyanacetanilid auf dem Dampfbad lagert es sich um in das *labile Phenylpseudothiohydantoin* (*α-Keto-μ-imino-N-phenyltetrahydrothiazol*), $C_9H_8ON_2S$ (II.), hellgelbe, orthorhombische Tafeln aus Bzl., F. 148°, zu blutroter Fl. Chlorhydrat, $C_9H_8ON_2ClS$, F. 192—193° unter Aufschäumen; Pikrat, gelbe Prismen aus A., F. 180°. Die Verb. kann aus starkem A. unverändert krystallisiert werden, beim Kochen mit verd. A. entstehen Phenylthiohydantoinsäure und das stabile Isomere. Sie löst sich in k. NaOH mit gelber Farbe und B. von Phenylthiohydantoinsäure. Beim Kochen mit Thioessigsäure in Bzl. entsteht *α-Keto-μ-acetimido-N-phenyltetrahydrothiazol*, $C_{11}H_{10}O_2N_2S$, welches auch aus Phenylthiohydantoinsäure u. Acetanhydrid erhalten wurde. Farblose, nadelförmige Prismen aus A., F. 191—192°. — Erhitzt man das labile Hydantoin auf 165°, so lagert es sich unter teilweiser Zers. um in das *stabile Phenylpseudothiohydantoin* (III.), trikline Krystalle. Chlorhydrat, farblose Nadeln aus A., F. 203° unter Zers., unl. in Bzl. Na-Salz, farblose Platten. Die stabile Verb. wird von Thioessigsäure nicht angegriffen, mit Acetanhydrid dagegen entsteht ein *Diacetylderivat*, $C_{13}H_{12}O_3N_2S$, Prismen aus Bzl., F. 161—162°, unl. in k. Alkali, beim Erwärmen wird das Hydantoin zurückgebildet.

— Alkali und Benzylchlorid wirken auf das stabile Hydantoin unter B. der *Verbindung* IX. ein; Tafeln aus A., F. 124—125°.

n-Thiocyanacet-o-toluid, $NCSCH_2CONHC_6H_4CH_3$, F. 102—103°, steigt nach öfterem Umkrystallisieren aus Bzl. auf 109°. Mit Alkali entsteht o-Tolylcyanamid, mit Thioessigsäure ein *Acetyldithiourethan*, $C_{12}H_{14}O_2N_2S_2 = CH_3CONHCSSCH_2CO$ $NHC_6H_4CH_3$, Nadeln oder sandiges Pulver, wl. in A., F. ca. 200° zu tiefbrauner Fl. unter Zers., mit Thiobenzoësäure *Benzoylthioglykoll-o-toluid*, $C_{16}H_{15}O_2NS = C_6H_5CO\cdot SCH_2CONH\cdot C_6H_4CH_3$, farblose Nadeln aus A., F. ca. 141—142°. — *Labiles o-Tolylpseudothiohydantoin* entsteht in kleiner Menge bei halbstündigem Erhitzen von Thiocyan-o-toluid auf 110°. Rautenförmige Krystalle, F. 131—132° unter Umwandlung in das stabile Isomere. Letzteres liefert mit Acetanhydrid ein *Diacetylderivat*, $C_{14}H_{14}O_3N_2S$, sechsseitige Tafeln aus A., F. 91—92°, sll. in Bzl., unl. in k. Alkali. — *o-Tolylthiohydantoinsäure*, $C_{10}H_{12}O_2N_2S$, aus Chloracet-o-toluid und Kaliumthiocyanat beim Erhitzen in A.; Platten, zers. sich zwischen 208 und 230°.

n-Thiocyanacet-p-toluid, $NCSCH_2CONHC_6H_4CH_3$, aus Chloracet-p-toluid und Kaliumthiocyanat in A. bei kurzem Kochen; Prismen aus absol. A. oder Bzl., F. ca. 85°. Mit Thioessigsäure entsteht die *Verbindung* $C_{10}H_{12}ON_2S_2 = CH_3C_6H_4NHCOCH_2S\cdot SCNH_2$, beim Erhitzen das *labile p-Tolylpseudothiohydantoin*, farblose Nadeln, F. 125 bis 126°. Beim Erwärmen mit Thioessigsäure entwickelt letzteres H_2S unter B. der *Verbindung* $C_{12}H_{12}O_2N_2S$, Platten, F. 175—176°, mit Alkali bildet es *p-Tolylthiohydantoinsäure*, $C_{10}H_{12}O_2NS$, cremefarbenes Pulver, zers. sich bei ca. 210—212° unl. in W., swl. in A. Das labile Hydantoin geht bei längerem Erhitzen auf 100° unter teilweiser Zers. in das stabile Isomere über, welches mit Acetanhydrid ein *Diacetylderivat*, $C_{14}H_{14}O_3N_2S$, hellgelbe Prismen, F. 163—164°, liefert.

Labiles α-o-Xylylpseudothiohydantoin (?) bildet farblose Platten aus Bzl., F. 111° (Grothe [l. c.] giebt 103°); ergab beim Kochen mit Thioessigsäure das *stabile α-Keto-μ-α-o-xylyliminotetrahydrothiazol*, $C_{11}H_{12}ON_2S$, hellgelbe Nadeln, F. 179°, unverändert l. in Alkali. — *α-o-Xylylthiohydantoinsäure*, $C_{11}H_{14}O_2N_2S$, krystallinisch, unl. in W., F. ca. 208° unter Zers. — *n-Thiocyanacet-p-xylidid*, $NCSCH_2CONHC_6H_3\cdot(CH_3)_2$ [$CH_3 : NH : CH_3$ = 1 : 2 : 4], aus Chloracetyl-p-xylidid und Kaliumthiocyanat in alkoh. Lsg. Farblose Platten, F. 133°. Bei Einw. von k. Natronlauge entsteht *p-Xylylcyanamid*, $C_9H_{10}N_2 = C_6H_3(CH_3)_2NH\cdot CN$, Prismen, F. 118°, beim Kochen mit Thioessigsäure *Acetylthioglykoll-p-xylidid*, $C_{12}H_{15}O_2NS = CH_3CO\cdot SCH_2CONHC_6H_3\cdot(CH_3)_2$, farblose Prismen aus A., F. 139—140°. Kocht man Thiocyanacet-p-xylidid 1—2 Stunden mit trockenem Ä., so geht es in das *labile p-Xylylpseudothiohydantoin*, $C_{11}H_{12}ON_2S$ über, Nadeln aus Bzl., F. 109—110°, reagiert nur schwierig mit Thioessigsäure, liefert mit Alkali p-Xylylcyanamid. — Kocht man die alkoh. Lsg. vom Thiocyanacet-p-xylidid nach Verdünnen mit W. auf dem Wasserbad, so entsteht *p-Xylylthiohydantoinsäure*, $C_{11}H_{14}O_2N_2S = C_6H_3(CH_3)_2N(H_2N)CSCH_2COOH$, zers. sich bei ca. 200°; beim Lösen in Alkali entsteht p-Xylylcyanamid. Aus den Mutterlaugen von der Hydantoinsäure wurde das *stabile p-Xylylpseudothiohydantoin*, $C_{11}H_{12}ON_2S$, gewonnen, Prismen aus Bzl. + PAe., F. 161—162°, zl. in A., unverändert l. in Natronlauge.

Durch Kochen einer alkoh. Lsg. von Chloracet-p-phenetidid mit Kaliumthiocyanat und Umkrystallisation des entstehenden Prod. aus Bzl. wurde das *labile p-Phenetylpseudothiohydantoin*, $C_{11}H_{12}O_2N_2S$, dargestellt; F. 128° Beim Kochen mit Thioessigsäure entsteht ein *Monoacetylderivat*, $C_{13}H_{14}O_3N_2S$, Nadeln oder Prismen, F. 155°, beim Erhitzen wird das stabile Isomere erhalten. — *p-Phenetylthiohydantoinsäure*, $C_{11}H_{14}O_3N_2S$, aus den Mutterlaugen vom labilen Hydantoin; unl. Pulver, zers. sich bei 212°, unverändert l. in verd. Alkalien. Aus den Mutterlaugen von der S. fällt PAe. das *stabile p-Phenetylpseudothiohydantoin*, $C_{11}H_{12}O_2N_2S$, weißes Pulver, F. 163 bis 164°, sll. in Bzl. und A. — *o-Tolylthioharnstoff* besitzt F. 162° und nicht, wie

von STAATS angegeben, 155°. (Amer. Chem. J. 28. 121—58. August [Mai] New-Haven, Conn. Sheffield Laboratory of Yale University.) FAHRENHORST.

Frederick J. Alway und **Carey E. Vail**, *Über die Darstellung aromatischer Guanidine.* Von den symmetrischen Guanidinen, welche Phenyl- oder Tolyl- oder Phenyl- und Tolylgruppen enthalten, sind nur sehr wenige bekannt, und die Reindarst. der Verbb. macht grofse Schwierigkeiten. Wie Vff. fanden, lassen sich die Diphenyltolyl- u. Phenylditolylguanidine leicht mit Hilfe ihrer aus A. gut krystallisierenden Nitrate rein erhalten.

Die aromatischen Guanidine sind fast durchweg aus Thioharnstoffen erhalten worden. Die Darst. der Thioharnstoffe geschieht, wie Vff. fanden, am besten durch Erhitzen von Anilin (5 Teile), CS_2 (5 Teile) und Schwefel (1 Teil) auf dem Wasserbad. Die Rk. ist in 15 Minuten beendet, und das Prod. wird mit CS_2 zur Entfernung des S extrahiert. Als bestes Entschwefelungsmittel erwies sich frisch gefälltes und mit A. zu dünner Paste angeriebenes Bleihydroxyd. Zur Darst. der Guanidine löst man das Amin u. den Thioharnstoff in A., erhitzt zum Kochen, fügt Bleihydroxyd im Überschufs hinzu und erhitzt weiter, bis ein Teil der filtrierten Lsg. sich mit Bleihydroxyd gekocht nicht mehr schwärzt. Die Lsg. wird filtriert, das zurückbleibende Bleisulfid mit h. A. ausgewaschen und das mit Eis gekühlte Filtrat mit einem kleinen Überschufs an konz. HNO_3 behandelt. Hierbei scheidet sich das Nitrat des betreffenden Guanidins vollständig ab, welches aus A. umkrystallisiert und dann in alkoh. Lsg. mittels verd. KOH zerlegt wird. Die Methode versagte bisher nur beim Tri-m-tolylguanidin. — *Diphenyl-p-tolylguanidinnitrat*, $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HNO_3$, kleine farblose Platten, F. 196—197°, ll. in h. A., wl. in k. A. und h. W., swl. in k. W. Ebenso wurden die Nitrate verschiedener anderer Guanidine dargestellt. (Amer. Chem. J. 28. 158—64. August [Mai]. Nebraska Wesleyan University. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

J. Troeger u. **Chr. Budde**, *Über arylsulfonierte Alkohole und arylsulfonierte Säuren. Arylsulfonierte Alkohole* (vgl. OTTO u. DAMKÖHLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 66 u. TROEGER u. VOIGTLÄNDER-TETZNER, J. pr. Chem. [2] 54. 528; C. 97. I. 469) kann man entweder aus Äthylenchlorhydrin mit sulfinsauren Salzen oder aus Äthylendisulfonen durch Spaltung mit h. Kalilauge von 33 % gewinnen:

$$HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl + Ar \cdot SO_2Na = NaCl + HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2Ar$$
$$(-CH_2 \cdot SO_2 \cdot Ar)_2 + KOH = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2Ar + Ar \cdot SO_2 \cdot K.$$

Vff. haben gefunden, dafs von allgemeiner Anwendbarkeit nur die zweite Methode ist; die dazu nötigen Äthylendisulfone wurden aus Äthylenbromid u. arylsulfinsauren Salzen dargestellt, welch' letztere meist nach GATTERMANN mit Hilfe der Diazoverbb. gewonnen waren. Bei einigen *Äthylendisulfonen* bedarf es zur Spaltung des Erhitzens mit starkem Kali unter Druck, dabei gehen aber einige *arylsulfonierte Alkohole* teilweise in *Diäthylendiarylsulfonoxyde (diarylsulfonierte Äthyläther)* über:

$$2\,Ar \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH = H_2O + O(CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot Ar)_2,$$

Verbb., die wie die meisten unten beschriebenen arylsulfonierten AA. ölig sind und sich daher von diesen gewöhnlich nicht trennen lassen (vgl. dagegen OTTO und TROEGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 944).

Äthylendi-m-xylylsulfon, $C_{18}H_{22}O_4S_2 = [(CH_3)_2{}^{1,3} \cdot C_6H_3 \cdot SO_2{}^4 \cdot CH_2-]_2$. Darst. m-Xylidin wird diazotiert, nach GATTERMANN in sulfinsaures Salz verwandelt und dies mit Äthylenbromid und A. einige Tage im Wasserbad erhitzt. Rosettenförmig angeordnete Krystallnadeln aus A. F. 163°. In W. unl., in Ä. wl., in h. A. ll. Liefert beim Erhitzen mit ca. 30 %ig. Kalilauge neben m-Xylolsulfinsäure ein halbfestes, nicht trennbares Gemisch des *Alkohols* $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH$, u. des

Äthers [(CH$_3$)$_2$·C$_6$H$_3$·SO$_2$·CH$_2$—]$_2$O; beim Erhitzen unter Druck entsteht mehr von dem letzteren. — Ein *isomeres Äthylendi-m-xylylsulfon*, C$_{18}$H$_{22}$O$_4$S$_2$, wurde aus einer m-Xylolsulfinsäure gewonnen, die aus einer m-Xylolsulfonsäure unbekannter Konstitution nach der Methode von Otto u. Schiller dargestellt war. Krystallinische M. F. 146°. Lieferte bei der Spaltung mit Kali eine Xylolsulfinsäure vom F. 55° und einen *Xylylsulfonalkohol*, C$_8$H$_9$SO$_2$·CH$_2$·CH$_2$·OH, als Öl, das nicht durch den zugehörigen Ä. verunreinigt war. — *Äthylendi-p-xylylsulfon*, C$_{18}$H$_{22}$O$_4$S$_2$ = [(CH$_3$)$_2^{1,4}$·C$_6$H$_3$·SO$_2^2$·CH$_2$—]$_2$. B. aus p-xylolsulfinsaurem Natrium und Äthylenbromid in sd. A. Krystallnadeln aus A. F. 174°. Bildet bei der Spaltung neben p-Xylolsulfinsäure nur den Alkohol. — *p-Xylylsulfonäthylalkohol*, C$_{10}$H$_{14}$O$_3$S = (CH$_3$)$_2^{1,4}$·C$_6$H$_3$·S^{2}O$_2$·CH$_2$·CH$_2$·OH. Helles Öl. In Ä. l. — *Äthylendi-ψ-cumylsulfon*, C$_{20}$H$_{26}$O$_4$S$_2$ = [(CH$_3$)$_3$C$_6$H$_2$·SO$_2$·CH$_2$—]$_2$. B. aus pseudocumolsulfinsaurem Natrium u. Äthylenbromid in sd. A. Krystallnadeln aus A. F. 241°. Wird durch 30%ig. Kalilauge erst bei 150° im Rohr gespalten und liefert dabei ein nicht trennbares Gemisch von *ψ-Cumylsulfonäthylalkohol* und dem zugehörigen *Äther*.

Äthylendi-α-naphtylsulfon, C$_{22}$H$_{18}$O$_4$S$_2$ = (α-C$_{10}$H$_7$·SO$_2$·CH$_2$—]$_2$. B. aus α-naphtalinsulfinsaurem Salz und Äthylenbromid in sd. A., wobei die ausgeschiedenen Krystalle des Sulfons von Zeit zu Zeit von der Fl. getrennt werden. Farblose Nadeln aus A. F. 194°. — *α-Naphtylsulfonäthylalkohol*, C$_{12}$H$_{12}$O$_3$S = α-C$_{10}$H$_7$·SO$_2$·CH$_2$·CH$_2$·OH. B. aus Äthylendi-α-naphtylsulfon durch 30%ig. Kalilauge beim Erhitzen im Rohr auf 100°. Farbloses Öl. In Ä. l. — *Äthylendi-β-naphtylsulfon*, C$_{22}$H$_{18}$O$_4$S$_2$ = (β-C$_{10}$H$_7$·SO$_2$·CH$_2$—)$_2$. B. aus β-naphtalinsulfinsaurem Natrium und Äthylenbromid in sd. A. Krystallnadeln. F. 258°. — *β-Naphtylsulfonäthylalkohol*, C$_{12}$H$_{12}$O$_3$S = β-C$_{10}$H$_7$·SO$_2$·CH$_2$·CH$_2$·OH. B. aus Äthylendi-β-naphtylsulfon durch 30%ig. Kali bei 100° im Rohr. Weifses, krystallinisches Pulver. F. 88—90°. In Ä. ll. — *Äthylendi-p-chlorphenylsulfon*, C$_{14}$H$_{12}$O$_4$Cl$_2$S$_2$ = (Cl^1·C$_6$H$_4$·S^{4}O$_2$·CH$_2$—)$_2$. B. aus p-chlorbenzolsulfinsaurem Salz (gewonnen aus p-Chloranilin) und Äthylenbromid in sd. A. Mikrokrystallinische Nadeln. F. 255°. — *p-Chlorphenylsulfonäthylalkohol*, C$_8$H$_9$O$_3$SCl = Cl^1·C$_6$H$_4$·SO$_2^4$·CH$_2$·CH$_2$·OH. B. aus Äthylendi-p-chlorphenylsulfon und 30%ig. Kali bei 100°. Dickes, bräunliches Öl. — *Äthylendi-p-bromphenylsulfon*, C$_{14}$H$_{12}$O$_4$S$_2$Br$_2$ = (Br^1·C$_6$H$_4$·SO$_2^4$·CH$_2$—)$_2$. B. aus p-brombenzolsulfinsaurem Natrium und Äthylenbromid in sd. A. unter Abfiltrieren des ausgeschiedenen Prod. Krystalle. F. 261°. — *p-Bromphenylsulfonäthylalkohol*, C$_8$H$_9$O$_3$SBr = Br·C$_6$H$_4$·SO$_2$·CH$_2$·CH$_2$·OH. B. aus Äthylendi-p-bromphenylsulfon und Kali im Rohr bei 100°. Öl, das zu Krystallen, F. 50—52°, erstarrt. In Ä. l. — *Äthylendi-o-anisylsulfon*, C$_{16}$H$_{18}$O$_6$S$_2$ = (CH$_3$·O^1·C$_6$H$_4$·SO$_2^2$·CH$_2$—)$_2$. B. aus o-anisolsulfinsaurem Natrium (dargestellt aus o-Anisidin nach Gattermann) u. Äthylenbromid in sd. A. Krystallnadeln aus A. F. 175°. — *o-Anisylsulfonäthylalkohol*, C$_9$H$_{12}$O$_4$S = CH$_3$·O·C$_6$H$_4$·SO$_2$·CH$_2$·CH$_2$·OH. B. aus Äthylendi-o-anisylsulfon durch h. Kalilauge. Öl, das langsam zu einer krystallinischen M., F. 82°, erstarrt.

Die Arylsulfonäthylalkohole lassen sich nicht in glatter Weise zu den entsprechenden *sulfonierten Essigsäuren*, Ar·SO$_2$·CH$_2$·CO$_2$H, oxydieren. Diese kann man aber dadurch gewinnen, dafs man die arylsulfinsauren Salze mit Chloressigester umsetzt:

$$Ar·SO_2Na + Cl·CH_2·CO_2C_2H_5 = Ar·SO_2·CH_2·CO_2·C_2H_5 + NaCl$$

u. die so entstehenden, meist öligen Ester, zu den gewöhnlich gut krystallisierenden SS. verseift. — *m-Xylylsulfonessigsäure*, C$_{10}$H$_{12}$O$_4$S = (CH$_3$)$_2^{1,3}$·C$_6$H$_3$·SO$_2^4$·CH$_2$·CO$_2$H. B. Äquimolekulare Mengen m-xylolsulfinsaures Natrium u. Chloressigester werden in alkoh. Lsg. gekocht und der in W. unl., ölige Ester mit Natronlauge verseift. Krystallinische M., F. 56°. — *p-Xylylsulfonessigsäure*, C$_{10}$H$_{12}$O$_4$S. B. Wie bei der m-Verb. Die S. bleibt auch bei längerem Stehen ölig. — *ψ-Cumylsulfon-*

essigsäure, $C_{11}H_{14}O_4S$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. aus ψ-cumylsulfinsaurem Salz u. Chloressigester u. durch nachfolgende Verseifung des öligen Esters. Krystallkörner. F. 62°. — *α-Naphtylsulfonessigsäure*, $C_{12}H_{10}O_4S$ = $α\text{-}C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. aus dem durch Kochen der alkoh. Lsg. von α-naphtalinsulfinsaurem Natrium und Chloressigester gewonnenen Öl durch Verseifung mit k. Natronlauge. Glänzende Krystallblättchen aus der konz. Lsg. des Natriumsalzes durch starke Salzsäure. F. 168°. $Na\cdot C_{12}H_9O_4S$. — *β-Naphtylsulfonessigsäureäthylester*, $C_{14}H_{14}O_4S + {}^1/_2 H_2O$. B. aus β-naphtalinsulfinsaurem Natrium und Chloressigester in sd. A. als krystallinische Abscheidung. Schöne Krystalle. F. 82°. — *β-Naphtylsulfonessigsäure*, $C_{12}H_{10}O_4S + H_2O$ = $β\text{-}C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H + H_2O$. B. aus dem Ester durch k. wss. Natronlauge. Weißes, mikrokrystallinisches Pulver. F. 90°. — $Na\cdot C_{12}H_9O_4S$; weiße Nadeln aus A. — *p-Chlorphenylsulfonessigsäure*, $C_8H_7O_4SCl$ = $Cl^1\cdot C_6H_4\cdot SO_2{}^4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. aus p-chlorbenzolsulfinsaurem Natrium durch Chloressigester und daraufolgende Verseifung des öligen Esters. Kleine, glänzende Krystallblättchen aus der Natriumsalzlsg. durch konz. Salzsäure. F. 122°. — *p-Bromphenylsulfonessigsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_4SBr + H_2O$ = $Br\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2O$. B. aus brombenzolsulfinsaurem Salz und Chloressigester in sd. A. unter Entfernung des sich ausscheidenden krystallinischen Esters. Seidenglänzende Krystallnadeln. F. 52°. — *p-Brombenzolsulfonessigsäure*, $C_8H_7O_4SBr$ = $Br^1\cdot C_6H_4\cdot SO_2{}^4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. aus dem Ester durch Natronlauge. Krystallnadeln aus der Salzlsg. durch konz. Salzsäure. F. 143°. — *o-Anisylsulfonessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{14}O_5S$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. aus o-anisolsulfinsaurem Natrium u. Chloressigester. Braune, allmählich erstarrende M. — *o-Anisylsulfonessigsäure*, $C_9H_{10}O_5S$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. aus dem Ester durch wss. Natronlauge. Schöne Krystallnadeln. F. 138°. — Vff. geben sodann eine tabellarische Zusammenstellung der bisher dargestellten Äthylendiarylsulfone, Arylsulfonäthylalkohole, Arylsulfonessigsäuren und deren Äthylester.

Vff. versuchten schließlich, aus den arylsulfinsauren Salzen durch Alkylhaloide *Monosulfone* nach der Gleichung:

$$Ar\cdot SO_2Na + RX = NaX + Ar\cdot SO_2\cdot R$$

herzustellen, gelangten aber nur in wenigen Fällen zu krystallinischen, vom angewandten Alkylhaloid leicht trennbaren Prodd. — *Methyl-m-xylylsulfon*, $C_9H_{12}O_2S$ = $(CH_3)_2{}^{1,3}\cdot C_6H_3\cdot SO_2{}^4\cdot CH_3$. B. aus m-xylolsulfinsaurem Natrium und Methyljodid in sd. Methylalkohol. Gut ausgebildete Krystalle aus verd. A. F. 55°. Wird bisweilen erst nach längerem Stehen fest. — *Äthyl-m-xylylsulfon*, $C_{10}H_{14}O_2S$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. B. aus m-xylolsulfinsaurem Natrium und Äthylbromid beim Erhitzen mit A. im Rohr. Öl, das langsam zu Krystallen, F. 53°, erstarrt. — *n-Propyl-m-xylylsulfon*, $C_{11}H_{16}O_2S$ = $(CH_3)_2C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Wie bei der Äthylverb. Erstarrt langsam zu einer Krystallmasse. Nadeln aus A. durch W. F. 68—69°. — Isopropyl-, Butyl- und Cetyl-m-xylylsulfon sind weder fest, noch halogenfrei zu erhalten. — *Allyl-m-xylylsulfon*, $C_{11}H_{14}O_2S$ = $(CH_3)_2\cdot C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$, scheint in zwei Modifikationen, einer öligen und einer krystallinischen, aufzutreten; beide lassen sich nicht ineinander überführen, auch kann nicht mit Sicherheit eine Methode der Darst. für die eine oder andere gegeben werden. Gewöhnlich entsteht die feste, wenn m-xylolsulfinsaures Natrium mit Allyljodid und A. im Rohr erhitzt wird; unter Weglassung des A. und bei Atmosphärendruck erhält man bald öliges, bald festes, bald ein gemischtes Prod. Beide addieren Brom, nur das feste gab ein analysenreines Produkt. — *Allyl-m-xylylsulfondibromid*, $C_{11}H_{14}O_2SBr_2$. B. aus dem unter W. geschm. Sulfon u. Brom als langsam erstarrendes Öl. Krystalle aus verd. A. F. 56—57°. — *Methyl-o-anisylsulfon*, $C_8H_{10}O_3S$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_3$. B. aus o-anisolsulfinsaurem Natrium und Methyljodid in methylalkoh. Lsg. bei mehr-

tägigem Erhitzen auf 100°; wird durch W. sofort fest abgeschieden. Krystalle aus A. F. 84°. (J. pr. Chem. [2] 66. 130—52. 21/7. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Rassow.

John C. Umney und **C. F. Bennett**, *Chinesisches Neroliöl.* Dieses kürzlich über Fu-tschou nach London eingeführte Öl soll von Citrus triptera stammen und wird von den Vff. als sehr schwach bläulich fluoreszierendes, gelblichbraunes Öl beschrieben, das beim Belichten heller wird. Es hat D^{15}. 0,850 und $\alpha_D = +35°$ (100 mm-Rohr), enthält 4,79 °/₀ Ester (ber. als Linalylacetat) und besitzt einen Gesamtalkoholgehalt (ber. als Linalool) von 25,17 °/₀, von denen 21,41 °/₀ nicht verestert sind. Als Bestandteile wurden in ihm nachgewiesen: Limonen, Camphen (?), Linalool, Linalylacetat, Anthranilsäuremethylester und ein KW-stoff der Paraffinreihe.

Nach Ansicht der Vff. kann dieses Öl weder das französische Orangenblütenöl, noch irgend eines der importierten Petitgrainöle ersetzen; gleichwohl hat es einen höchst angenehmen und charakteristischen Geruch, der es zur Verwendung in der Parfümerie- und Seifenfabrikation geeignet macht. (British Pharm. Conference. Dundee. August; Pharm. Journ. [4] 15. 146—47. 16/8.) Helle.

A. B. Aubert, *Vorläufige Mitteilung über Schafgarbenöl.* Bei der Dest. von Schafgarbenöl (D^{22}. 0,9217, Brechungsindex bei 20° 1,506) unter vermindertem Druck gingen 86 Volumteile bei 170—235° über. Alle Fraktionen sind mehr oder weniger blau gefärbt. Die Farbe der Hauptfraktion (50 Volumteile, Kp. 210—220°) glich der einer Kupfersulfatlsg. Die Fraktion 170—190° enthält wahrscheinlich Cineol u. geringe Mengen aldehydischer Verbb. Schwefelverbb. konnten nicht nachgewiesen werden. Die Hauptfraktion wurde untersucht, nachdem sie $1^1/_2$ Jahre lang in gut verschlossener Flasche im Dunkeln aufbewahrt worden war. Das Öl hatte dabei eine hellere, gelblichgrüne Färbung angenommen. Die Resultate der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung entsprechen der Formel $C_{12}H_{20}$. Drehungsvermögen —14,2° im 100 mm Rohre, Brechungsindex 1,492, Kp_{764}. 254°. Giebt die meisten Terpenrkk. Die Einw. von Br u. von HCl führte nicht zu charakteristischen Verbb. Dieses blaue Destillat aus Schafgarbenöl ist nicht identisch mit dem aus Kamillenöl erhältlichen. Die übrigen Fraktionen konnten der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 778—80. August. [30/4.] Univ. of Maine Orono. Maine.) Alexander.

P. Lemoult, *Über einige neue organische Additionsverbindungen.* Wenn man äquimolekulare Mengen *1,2,4-Chlordinitrobenzol* u. *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* in sd. A. löst, die alkoh. Lsgg. mischt und 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, so entsteht ein Additionsprod. der beiden genannten Verbb. von der Zus. $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}Cl^1 + CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, Nadeln, die bei 72° ohne Zers. schmelzen u. beim Erkalten von neuem krystallisieren. Essigsäure u. Bzl. dissociieren die Verb.; durch angesäuertes W. wird sie in Chlordinitrobenzol und ein Derivat des Tetramethyldiamidodiphenylmethans, durch Anilin in 2,4-Dinitrodiphenylamin und Tetramethyldiamidodiphenylmethan gespalten. — Chlordinitrobenzol und *Tetraäthyldiamidodiphenylmethan* verbinden sich in gleicher Weise zu einer Verb. $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}Cl^1 + CH_2[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$, die in braunroten Nadeln vom F. 42,5° krystallisiert und sich dem vorgenannten Körper ganz analog verhält. — *1,2,4,6-Chlortrinitrobenzol (Pikrylchlorid)* u. Tetramethyldiamidodiphenylmethan bilden ein Additionsprod. von der Zusammensetzung $C_6H_2(NO_2)_3^{2,4,6}Cl^1 + CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, tiefschwarz gefärbte Plättchen, die allmählich grün werden, F. 71°. — Das Dinitrophenolat des Tetramethyldiamidodiphenylmethans, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}(OH)^1 \cdot CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, bildet bräunlichschwarze Krystalle vom F. 72°, das Pikrat des Tetramethyldiamidodiphenylmethans, $C_6H_2(NO_2)_3(OH) \cdot CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, welches am vorteilhaftesten durch Mischen der Komponenten in

Bal.-Lsg. zu gewinnen ist, krystallisiert in strohgelben Plättchen vom F. 185°; das Pikrat des Tetraäthyldiamidodiphenylmethans, $C_6H_2(NO_2)_3(OH)\cdot CH_2[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$, in gelben Plättchen vom F. 190°. — *Pikramid* und Tetramethyldiamidodiphenylmethan vereinigen sich bei längerem Kochen in alkoh. Lsg. zu einer Molekularverb. von der Zus. $C_6H_2(NO_2)_3^{2,4,6}(NH_2)^1 + CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, tiefschwarze Plättchen vom F. 106°. — Verss., durch Abspaltung von HCl, H_2O, bezw. NH_3 aus den genannten Molekularverbb. zu Triphenylmethanderivaten zu gelangen, waren ergebnislos. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 346—48. 18/8.*) HENLE.

Arturo Jacchia, *Über trisubstituierte Derivate des Naphtalins.* In der Litteratur wird die von FRIEDLÄNDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3033) beschriebene 2,6-Diamidonaphtalin-8-sulfosäure als identisch mit einer aus 2,6-Dioxynaphtalin-8-sulfosäure durch Erhitzen mit NH_3 unter Druck entstehenden Diamidonaphtalinmonosulfosäure (DRP. 72222) angegeben. Diese Angabe ist nicht zutreffend, denn die vom DRP. 72222 beschriebene 2,6-Diamidonaphtalin-8-sulfosäure ist nach Verss. des Vf.'s eine *2,6-Diamidonaphtalindisulfosäure*, $C_{10}H_4(NH_2)_2(SO_3H)_2 + 4^1/_2 H_2O$, die wahrscheinlich die Sulfogruppen in benachbarter Stellung enthält. Das aus der S. des DRP. 72222 dargestellte Diamidonaphtalin ist identisch mit derjenigen Diamidoverb., die man aus der 2,6-Diamidonaphtalin-8-monosulfosäure nach FRIEDLÄNDER, sowie beim Erhitzen von 2,6-Dioxynaphtalin mit NH_3 unter Druck erhält.

Vf. stellte aus dem technischen Natriumsalz des DRP. 20760 die *2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure* rein dar und verglich sie mit der aus β-Amidonaphtalin nach GREEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 721) erhaltenen. Beide SS. erwiesen sich als identisch, denn sie lieferten beide nach ERDMANN's (LIEBIG's Ann. **275**. 277) Vorschrift *Kata-(2,8)-dichlornaphtalin*, das sich vom m-Dichlornaphtalin vom gleichen F. durch das *Katadichlormononitronaphtalin*, seideglänzende Nadeln (aus Methylalkohol + Glycerin), F. 138°, unterscheiden läfst.

Die 2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure liefert, in konz. H_2SO_4 gel. und auf 0—6° abgekühlt, beim Eintragen von KNO_3 *6-Nitro-2-amidonaphtalin-8-sulfosäure*, leicht gelblich gefärbtes, amorphes Pulver. Ammoniumsalz, $C_{10}H_5\cdot NO_2\cdot NH_2\cdot SO_3NH_4$, dunkelrote Prismen, die sich beim Erhitzen bis auf 150° nicht verändern; Bariumsalz, $(C_{10}H_5\cdot NO_2\cdot NH_2\cdot SO_3)_2Ba + 4^1/_2 H_2O$, morgenrote Krystalle. Beim Diazotieren der Nitrosäure entsteht die *6-Nitro-2-diazonaphtalin-8-sulfosäure*, die sich in Blättchen abscheidet und bei längerem Verweilen im Exsikkator in das innere Anhydrid $O_2N\cdot C_{10}H_5{<}\overset{SO_2}{\underset{N:N}{|}}$ übergeht. Die Diazoverb. ist in k. W. swl. und kuppelt direkt mit Basen; durch Reduktion mittels $SnCl_2$ in stark saurer Lsg. bildet sich unter Entfärbung *2,6-Diamidonaphtalin-8-sulfosäure.* Bei Ersatz des Stickstoffs durch die OH-Gruppe wird *6-Nitro-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure*, $C_{10}H_5\cdot NO_2(OH)SO_3H + 4H_2O$, erhalten, hellgelbe, feine Prismen, zl. in k. W., zwl. in A., unl. in Ä. Kaliumsalz, $C_{10}H_5\cdot NO_2(OH)SO_3K$, orangefarbene Prismen; Bariumsalz, $[C_{10}H_5\cdot NO_2(OH)SO_3]_2Ba + 6^1/_2 H_2O$, dunkelgelbe Prismen; Natriumsalz, $C_{10}H_5\cdot NO_2(OH)SO_3Na$ (+ 5 oder $6H_2O$), orangegelbe oder gelbe Nadeln.

Durch Reduktion mittels $SnCl_2$ und HCl wird die Nitrooxysäure in die *6-Amido-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure* umgewandelt, graue, glänzende, kleine Nadeln, wl. in k. W., ll. in lauw. W. mit blaugrünlicher Fluoreszenz. Erwärmt man ihre Lsgg. längere Zeit oder läfst sie an der Luft stehen, so erhält man beim Eindampfen einen dunkelblauen Farbstoff, der gegen SS. und Alkalien sehr empfindlich ist. Verss., durch Erhitzen mit HCl unter Druck von der 2-Oxy-6-amidonaphtalin-8-sulfonsäure zum 2,6-Dioxynaphtalin zu gelangen, fielen negativ aus; dagegen kann man nach dem GATTERMANN'schen Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 41) aus ihr die Sulfo-

gruppe abspalten, und es resultiert dann *6-Amido-2-oxynaphtalin*, weifslichgraue, schuppenartige Krystalle (aus h. W.), F. 190—195° (Zers.).

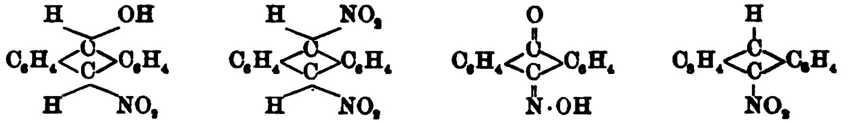
Vf. beabsichtigte, aus der 6-Nitro-2-diazonaphtalin-8-sulfosäure durch Anwendung der SANDMEYER'schen Rk., Reduktion der NO_2-Gruppe, Diazotieren und Ersatz sowohl der Diazo-, als auch der Sulfogruppe durch Chlor zum *1,3,7-Trichlornaphtalin* zu gelangen; doch schon die Darst. der *6-Nitro-2-chlornaphtalin-8-sulfosäure*, $C_{10}H_5 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot SO_3H + 6H_2O$, kanariengelbe, seideglänzende Prismen [Bariumsalz (+ $7H_2O$), hellgelbe Nadeln; Silbersalz, gelbbraune Nadeln], aus der Diazoverb. mittels Cu_2Cl_2 in HCl bot so bedeutende Schwierigkeiten, dafs Vf. von der Durchführung des Vers. Abstand nahm.

Beim Reduzieren nach dem von ERDMANN (LIEBIG's Ann. **275**. 277) abgeänderten CLEVE'schen Verf. läfst sich die 6-Nitro-2-chlornaphtalin-8-sulfosäure in die *6-Amido-2-chlornaphtalin-8-sulfosäure* überführen, dünne, seidenartige, braun (mit Stich ins Violett) gefärbte Nadeln; Bariumsalz, hellbraune Blättchen.

Vf. versuchte ferner, ausgehend von der 6-Nitro-2-diazonaphtalin-8-sulfosäure, durch Erhitzen mit PCl_5 das 1,3,7-Trichlornaphtalin zu erhalten; es zeigte sich wohl, dafs bei diesem Verf. ein Ersatz der Nitrogruppe stattfindet, dafs aber das dabei entstehende Prod. sehr unrein ist. (LIEBIG's Ann. **323**. 113—34. 18/7. [3/5.].) HELLE.

Jakob Meisenheimer, *Über Reaktionen aromatischer Nitrokörper.* Wie der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3547; C. **1901**. I. 321) gezeigt hat, ist das bei der Einw. von verd. Natronlauge auf Salpetersäure- (I.) oder Untersalpetersäureanthracen (II.) entstehende Hauptprod., welches LIEBERMANN und LINDEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1584) für „Nitrosoanthron" (III.) hielten, nichts anderes als *meso*-Nitroanthracen (IV.); letzteres bildet sich nach A. G. PERKIN (J. Chem. Soc. London **59**. 634) ferner bei der Zers. des Methyl- (V.) oder Äthylsalpetersäureanthracens mit Alkali. In kleiner Menge entsteht hierbei auch ein alkalilösl. Körper, den LIEBERMANN und LINDEMANN als *Nitrosohydranthron*, $C_{14}H_{11}O_2N$, auffafsten, während PERKIN ihn $C_{14}H_9O_2N$ formulierte und *Pseudonitrosoanthron* nannte.

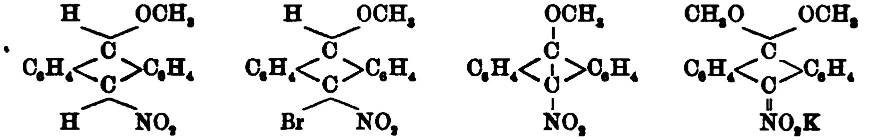
I. II. III. IV.



Diese Verb. ist in Wirklichkeit *Anthrachinonmonoxim* (III.); sie bildet sich leicht bei zweistündigem Kochen des Nitroanthracens mit 10%ig. methylalkoh. Kali und Zerlegen des entstandenen K-Salzes mit verd. Schwefelsäure. — Derartige Umlagerungen von Nitroverbb., welche im wesentlichen in dem Platzwechsel eines Sauerstoffatoms der NO_2-Gruppe mit dem am p-ständigen C-Atom haftenden Wasserstoff bestehen, wurden schon mehrfach beobachtet; so geht z. B. nach FRIEDLÄNDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1535; C. **95**. II. 404) 1-Nitronaphtalin-3,8-disulfosäure unter der Einw. von starker Natronlauge in 1,4-Naphtochinonoxim-3,8-disulfosäure über. — Die Ansicht von FRIEDLÄNDER, dafs es sich bei dieser Umlagerung der Nitroverbb. lediglich um eine intramolekulare Oxydation durch die Nitrogruppe handelt, ist jedoch nicht zutreffend; der Prozefs spielt sich vielmehr in mehreren Phasen ab. Zunächst lagert sich K-Methylat z. B. an das Nitroanthracen an unter Bildung von Methylsalpetersäureanthracenkalium; dieses Salz ist sehr zers., läfst sich aber isolieren, wenn man die Nitroverb. einige Stunden mit k., 5%ig., methylalkoh. Kalilauge schüttelt. Bei der Zerlegung mit Essigsäure liefert es, neben viel Nitroanthracen, das durch Nitrieren von Anthracen in Methylalkohol nach PERKIN leicht darstellbare Methylsalpetersäureanthracen (V.). Die Einw. von Brom auf das K-Salz führt

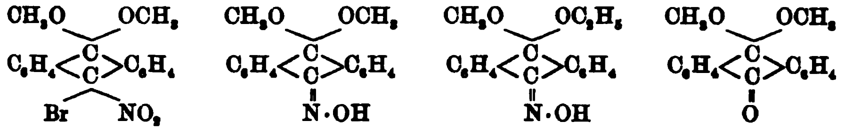
zum Brommethylsalpetersäureanthracen (VI.); dieses spaltet beim Kochen mit A. HBr ab unter B. von Nitromethoxyanthracen (VII.). Letzteres vermag ebenfalls, ein Mol. $KOCH_3$ zu addieren, und zwar zu dem sll., jedoch recht beständigen Alkalisalz (VIII.), welches beim Ansäuern Nitromethoxyanthracen und Methylalkohol, bei

V. VI. VII. VIII.



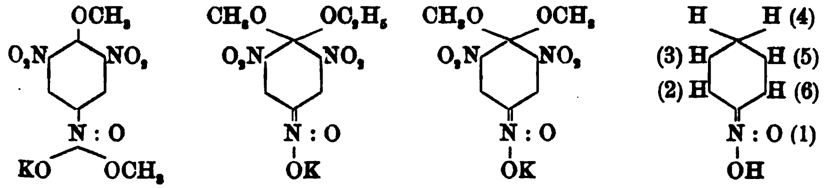
der Einw. von Alkalihypobromit dagegen quantitativ Bromnitroanthrondimethylacetal (IX.) ergiebt. — Die geschilderten Umsetzungen deutet der Vf. auf Grund der Thiele'schen Theorie der Partialvalenzen, nach welcher das Anthracen eine ungesättigte Verb. ist, deren *meso*-Kohlenstoffatome freie Partialvalenzen besitzen. — Kocht man Nitroanthracen, bezw. Methyl- oder Äthylsalpetersäureanthracen 2 Stdn. mit 10%ig. methylalkoh. Kali, so gewinnt man das K-Salz des Anthrachinonoximdimethylacetals (X.); dasselbe giebt bei der Einw. von Essigsäure oder Kohlensäure das freie Acetaloxim, mit Mineralsäuren dagegen Anthrachinonmonoxim. — Kocht man Methylsalpetersäureanthracen mit äthylalkoholischem Kali oder Äthylsalpetersäureanthracen mit methylalkoholischem Kali, so bilden sich Gemische des Diäthyl-, bezw. Dimethylacetals mit dem Methyläthylacetal. — Läßt man die Reaktion sich in 20%ig. Lauge innerhalb einiger Tage bei Zimmertemperatur vollziehen, so entsteht in beiden Fällen glatt Anthrachinonoximmethyläthylacetal (XI.). Durch Oxydation mit alkal. Ferricyankaliumlsg. wird das Dimethylacetaloxim in Anthrachinondimethylacetal (XII.) umgewandelt. Von Mineralsäuren werden die Acetale augenblicklich zu Anthrachinon, bezw. dessen Oxim verseift.

IX. X. XI. XII.



Analog wie das *meso*-Nitroanthracen addieren, wie bekannt, auch gewisse andere aromatische Nitrokörper K-Alkoholat, und zwar dann, wenn man durch geeignete Substitution (Einführung ungesättigter Gruppen, Anlagerung von Benzolresten) den Ausgleich der Partialvalenzen vermindert und die Reaktionsfähigkeit an einem zur NO_2-Gruppe o- oder p-ständigen C-Atom erhöht. — Für das Additionsprodukt aus Trinitroanisol müßte nach der Ansicht von Hantzsch u. Kissel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3137; C. **1900**. I. 115) die Formel XIII. zutreffend sein; da jedoch aus Trinitroanisol + K-Äthylat das gleiche Salz XIV. wie aus Trinitrophenetol + K-Methylat hervorgeht, so ist Formel XIII. durch XV. zu ersetzen. — Für die (hypothetische) Stammsubstanz (XVI.) dieser Alkoholate der Nitrokörper schlägt der Vf.

XIII. XIV. XV. XVI.

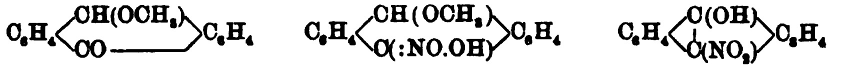


den Namen *Chinolnitrosäure* vor, welcher die Verwandtschaft dieser Verbb. mit den Chinolen und andererseits mit den Nitronsäuren zum Ausdruck bringt. — Die Einw. des Cyankaliums auf Polynitroverbb., bei welcher stets eine oder mehrere Cyangruppen in den Kern wandern, läßt sich ohne Schwierigkeit zu der Einw. der K-Alkoholate in Parallele bringen.

Werden 5 g *meso*-Nitroanthracen [nach DIMROTH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 219; C. **1901**. I. 577) dargestellt] mit 100 ccm 5%ig. methylalkoh. Kalis 7—8 Stdn. geschüttelt, so entsteht *Methylsalpetersäureanthracenkalium*, welches man durch Umwandlung in die Bromverb. VI. (vgl. weiter unten) nachweisen kann; durch 2—2½-stündiges Kochen von 10 g Nitroanthracen mit 130 ccm 7—8%ig. methylalkoh. Kalis bildet sich dagegen das *Anthrachinonoximdimethylacetal* (X.) zu 95% der Theorie. Nadeln aus Bzl. und Methylalkohol; F. 171°; unlösl. in Wasser, sonst meist leicht löslich; ist auch aus Methylsalpetersäureanthracen durch mehrtägiges Stehenlassen mit 25%igem methylalkoholischem Kali erhältlich. — K-Salz. Gelbe Krystalle; wird von Wasser hydrolysiert, von Mineralsäuren in Anthrachinonoxim übergeführt. — Acetylderivat, $C_{18}H_{17}O_4N$, durch Schütteln der alkoh. Lsg. des Oximacetals mit Essigsäureanhydrid bereitet. Krystalle aus Methylalkohol oder Bzl.; F. 114° unter Zers.; ll. — *Methyläther*, $C_{17}H_{17}O_3N$. B. Durch Kochen der Verb. X. mit methylalkoh. Kali und Jodmethyl. Dicke Krystalle aus Methylalkohol; F. 96°. — *Benzyläther*, $C_{23}H_{21}O_3N$. Nadeln aus Methylalkohol; F. 69—70°; ll. — Zur Darst. des *Anthrachinonoximdiäthylacetals*, $C_{18}H_{19}O_3N$, läßt man 20 ccm 20%igen äthylalkoh. Kalis 3 Tage auf 2 g Äthylsalpetersäureanthracen einwirken, verd. mit W. u. sättigt das Filtrat unter Eiskühlung mit CO_2. Krystallkörner aus Bzl.; F. 172—173° unter Zers.; sll. in Bzl., AA., Aceton; wl. in CS_2, Lg.; unl. in W. — *Anthrachinonoximmethyläthylacetal*, $C_{17}H_{17}O_3N$ (XI.), entsteht aus Äthylsalpetersäureanthracen + methylalkoh. Kali oder aus Methylsalpetersäureanthracen + äthylalkoh. Kali. Krystalle aus Bzl.; F. 134—135° unter Zers. — Das *Anthrachinondimethylacetal* (XII.) bildet sich unter lebhafter Gasentw., als eine Lsg. von 3 g seines Oxims in verd. Natronlauge bei 0° mit einer wss. Lsg. von 4 g $K_3Fe(CN)_6$ oxydiert wurde. Wasserhelle Prismen aus CS_2; F. 129°; ll.; auf Zusatz eines Tropfens verd. Schwefelsäure zu der methylalkoh. Lsg. fällt sofort *Anthrachinon* aus. — Zur Gewinnung des *Anthrachinonoxims* (III.) wird die alkal. Lsg. der Acetale mit CO_2 gesättigt, der Nd. in Natronlauge aufgenommen und mit Mineralsäuren gefällt. Gelbliche Nädelchen aus A.; F. 224° unter Zers.; swl. in k. AA., Bzl.; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb; aus der rotbraunen alkal. Lsg. fällt konz. Natronlauge das wl. Na-Salz in roten Nadeln. — Acetylderivat. Gelbliche Nadeln; F. 153—154° unter Gasentw. — *Methyläther*. Gelbliche, verfilzte Nadeln; F. 147°. — *Benzyläther*. Gelbe Nadeln; F. 85°; gleich der Methylverb. swl. in k. AA., Bzl. — Zur Gewinnung von *Methylsalpetersäureanthracen* (V.) scheidet man 50 g Anthracen aus 100 ccm Nitrobenzol durch rasches Abkühlen in kleinen Blättchen ab u. giebt unter Umrühren langsam 100 ccm Salpetersäure der D. 1,4 hinzu. — Der mit Methylalkohol ausgewaschene, aus farblosen, zwl. Nadeln bestehende Nd. schm., rasch erhitzt, bei 180—183° unter vorhergehender Gelbfärbung u. geringer Zers. — K-Salz. Glänzende Nadeln aus Methylalkohol oder Bzl.; leicht zers.; enthält wahrscheinlich 1 Mol. Krystallmethylalkohol; sll. in W.; zerfällt bei längerem Kochen mit Methylalkohol, sowie beim Erwärmen mit W. unter B. von Nitroanthracen (F. 146°); beim Liegen an der Luft, sowie bei längerer Einw. von eiskaltem W. tritt Zerfall in *Methyloxanthranol* (XVII. ?) und K-Nitrat + etwas Anthrachinon ein; Essigsäure spaltet größtenteils in Nitroanthracen u. Methylalkohol; daneben bildet sich auch (1,5 g aus 6 g Salz) Methylsalpetersäureanthracen. Das Methyloxanthranol wird am besten durch Zerlegen des in Eiswasser gelösten Methylsalpetersäureanthracenkaliums mit sehr verd. Schwefelsäure und Eindunsten einer Chloroformlösung des entstandenen Nitroanthracen-haltigen

Gemisches auf dem Wasserbade gewonnen, wobei sich rote Dämpfe entwickeln. Dicke Prismen aus Bzl., Methylalkohol oder Gasolin; F. 102,5°; ll. in Bzl., Chlf., etwas schwerer in AA., Lg.; identisch mit der von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1175) durch Methylieren von Oxanthranol in kleiner Menge erhaltenen Substanz vom F. 98°. — Dampft man die bei der Darst. des Methyloxanthranols erhaltene Chlf.-Lsg. des Rohprod. nicht auf dem Wasserbade, sondern im Vakuum bei 20—30° ein, so ergiebt sich ein Gemisch von Nitroanthracen mit *Isonitromethoxydihydroanthracen* (XVIII.?); rhombische Täfelchen aus Chlf. + Lg.; F. 125° unter schwachem Verpuffen, ll. in Bzl., Chlf., schwerer in AA.; swl. in Lg.; spaltet beim Kochen der Lsgg. salpetrige Dämpfe ab. — *Brommethylsalpetersäureanthracen* (VI.) bildet sich bei der Einw. von Alkalihypobromit auf eine stark gekühlte Lsg. von Methylsalpetersäureanthracenkalium; grofse Krystalle aus Ä.; F. 93° unter stürmischer Zers.; swl., aufser in Aceton; wenig haltbar. — Geht durch Kochen mit Methylalkohol in *Nitromethoxyanthracen* (VII.) über. Das noch bromhaltige Rohprod. wird 10—15 Min. mit methylalkoh. Kali erwärmt, die rotgelbe Lsg. mit Schwefelsäure angesäuert, der gelbe Nd. mittels Natronlauge von etwas *Nitroanthranol* (XIX.)

XVII. XVIII. XIX.



befreit und der Rückstand aus A. oder Eg. umkrystallisiert. Ausbeute: 40—50% der Theorie. Gelbe Nadeln; F. 156°; wl. in AA., leichter in Bzl., Eg., Chlf.; swl. in CS_2, Lg. — Vereinigt sich mit K-Alkoholat zum ll. K-Salz (VIII.), welches sich mit Na-Hypobromit zum *Bromnitroanthrondimethylacetal* (IX.) umsetzt. Glänzende Blättchen aus Methylalkohol; schm., langsam erhitzt, bei 139—140°; wird von Mineralsäuren nicht verändert.

Über Salze von Alkylpikraten mit alkoholischem Kali. Die *Pikrinsäureäther* erhält man durch Einw. von Alkyljodiden auf Silberpikrat, wobei anfänglich zu kühlen, später jedoch zu erwärmen ist. *Isobutyläther*, $(NO_2)_3C_6H_2\cdot OC_4H_9$. Gelbliche, zentimeterlange Nadeln aus Lg.; F. 53—54°; ll., aufser in Lg. — *3,5-Dinitro-4-methoxy-4-äthoxychinolnitrosaures Kalium*, $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)(OC_2H_5)\cdot NO\cdot OK$, aus Pikrinsäuremethyläther und alkoh. Kali oder Äthylpikrat und methylalkoh. Kali in Eiswasser. Rote Nädelchen; liefert bei der Zers. mit verd. Schwefelsäure ein Gemisch von Pikrinsäuremethyl- u. -äthyläther. — Das *3,5-dinitro-4-äthoxy-4-isobutoxychinolnitrosaure Kalium*, $C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)(OC_4H_9):NO\cdot OK$, liefs sich analog aus Äthylpikrat + isobutylalkoholischem Kali, bezw. aus Isobutylpikrat + äthylalkoholischem Kali bereiten; bei der Zers. mit Schwefelsäure ergab es ein bei 40—45° schm. Gemisch von Äthyl- und Isobutylpikrat. (LIEBIG's Ann. **323**. 205—46. 13/8. [2/6.] Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

H. A. D. Jowett u. **C. E. Potter**, *Verschiedenheiten im Vorkommen des Salicins und Salinigrins in Weiden- und Pappelrinden.* Von 33 untersuchten Weiden- und Pappelrinden enthielten nur 8 *Salicin* oder ein diesem ähnliches Glucosid, während *Salinigrin* (J. Chem. Soc. London **77**. 707; C. **1900**. I. 1102) nur in der Rinde von Salix discolor Mühlb. gefunden wurde. Nach den Ermittelungen der Vff. hängt der Salicingehalt von Weiden- und Pappelrinden nicht nur von der Spezies der Pflanze ab, sondern auch von der Jahreszeit, zu welcher die Rinde gesammelt wird, sowie von dem Geschlecht des Baumes und wahrscheinlich auch noch von anderen Faktoren. Vff. vermuten, dafs das Salicin die Rolle eines Reservenährstoffes spielt, der gegen Ende des Jahres angehäuft und im Frühjahr und Sommer verbraucht wird; jedoch ist bezüglich des Umfanges des Verbrauches bei männlichen und weiblichen Bäumen ein Unterschied zu konstatieren. Es ist möglich, dafs das

Glucosid zunächst durch ein Ferment gespalten wird, und dafs die dabei gebildete Glucose von dem Baume weiter verarbeitet wird; das Glucosid würde so eine Funktion ausüben, die derjenigen der Stärke ähnlich wäre. (British Pharm. Conference. Dundee. August; Pharm. Journ. [4] **15.** 157—59. 16/8.) HELLE.

Frederick Davis, *Chemisches über Solanum Dulcamara.* Vf. giebt an, dafs er aus der frischen Pflanze aufser Solanin, Solanidin und dem Bitterstoff Dulcamarin auch das Glucosid Solaneïn habe isolieren können, das FIRBAS vor ihm aus Kartoffelschöfslingen erhalten und als eine dem Solanin in seinem Verhalten ähnelnde Base beschrieben hat. Das Solanin, dem Vf. die Zus. $C_{42}H_{75}O_{15}N$ zuschreibt, schm. bei 235° und ist in den reifen Früchten zu 0,3—0,7 °/₀ enthalten. Solanidin, $C_{40}H_{71}O_{2}N$, findet sich hauptsächlich in den Blättern und jungen Schöfslingen, es kommt aber auch in den Früchten vor; es krystallisiert in schönen Nadeln, schmeckt scharf und bitter und schm. bei 205°. Das nicht krystallisierende Solaneïn, $C_{48}H_{78}O_{18}N$, reduziert FEHLING'sche Lsg. und wird beim Kochen mit verd. H_2SO_4 oder HCl in Solanidin und Traubenzucker gespalten. Dulcamarin endlich ist in allen Teilen der Pflanze enthalten und hat sowohl Glucosid- wie Bitterstoffcharakter; beim Kochen mit verd. H_2SO_4 liefert es Dulcamaretin und Glucose.

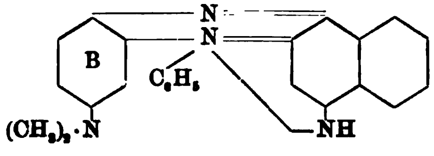
Das Solanin des Handels scheint nach Beobachtungen des Vf.'s ein Gemisch von Solanin mit Solanidin zu sein. (British Pharm. Conference. Dundee. August; Pharm. Journ. [4] **15.** 160—61. 16/8.) HELLE.

J. Boes, *Über das Thionaphten des Braunkohlenteers.* Aus den von sauren Ölen und Basen befreiten, bei 215—225° sd. Anteilen des Braunkohlenteers läfst sich nach Entfernung des Naphtalins durch fraktionierte Fällung mittels Pikrinsäure *Thionaphten* abscheiden. Das beim Zersetzen des Pikrats mit Wasserdampf resultierende Öl wird in methylalkoh. Lsg. mit Merkurisulfat gefällt und die additionelle Verb. des Thionaphtens durch H_2S zerlegt; der so gereinigte Körper schm. bei 30—31° und addiert in der Kälte Brom, liefert aber sehr leicht auch Bromsubstitutionsprodukte.

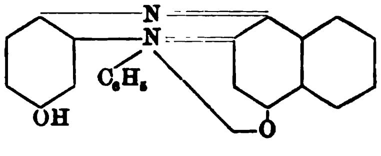
Im Torfteer, sowie im amerikanischen Rohpetroleum ist Thionaphten nicht enthalten. (Apoth.-Ztg. **17.** 565. 16/8.) HELLE.

Otto Fischer u. **Eduard Hepp**, *Über Dimethylnaphtosafranin.* Die Vff. haben vor einigen Jahren (LIEBIG's Ann. **272.** 323; **286.** 221) die Einw. von Nitrosodimethylanilin auf salzsaures α-Naphtylamin bei Ggw. von Anilin untersucht und die Konstitution des als Hauptprod. entstehenden blauvioletten Farbstoffes $C_{32}H_{29}N_5$ ermittelt. Der bei jener Rk. als Nebenprod. auftretende safraninartige Farbstoff ist von den Vff. jetzt als *B-Dimethylnaphtosafranin*, $C_{24}H_{20}N_4$ (s. Formel I.) charakterisiert worden. Die Farbstoffbase krystallisiert aus Bzl. mit 1 Mol. Krystallbenzol in metallglänzenden Prismen, die im durchgehenden Lichte rot sind; sie ist in reinem W. etwas l., fast unl. in alkal. W.; die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist blaugrün; die Salze färben blaustichig rot. Das Chlorhydrat, $C_{24}H_{20}N_4 \cdot HCl$, krystallisiert aus 70°/₀ig. A. in Nadeln oder Prismen; die rote alkoh. Lsg. fluoresziert braungelb. Das Nitrat, $C_{24}H_{20}N_4 \cdot HNO_3$, krystallisiert aus A. in grünen Nadeln. Bromhydrat, kantharidengrüne Blättchen aus A. Jodhydrat, grüne Nadeln. Quecksilberchloriddoppel-

I.



II.

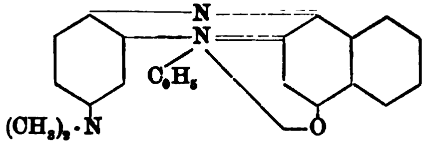


salz, büschelförmige Nadeln. Platindoppelchlorid, $(C_{24}H_{20}N_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$; grünschimmernde Nadeln aus A. Golddoppelchlorid, $C_{24}H_{20}N_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, grüne Nadeln.

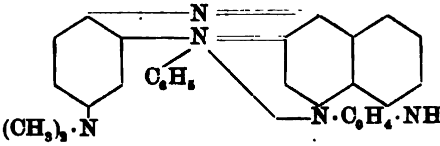
Wird 1 Tl. salzsaures Dimethylnaphtosafranin in 5 Tln. Eg. mit 15 Tln. konz. Salzsäure 6 Stunden auf 160—170° erhitzt, so entsteht hauptsächlich *Oxyrosindon*, $C_{22}H_{14}O_2N_2$ (s. Formel II.). Beim Erhitzen von Dimethylnaphtosafranin mit überschüssigem alkoh. Kali auf 140—150° entsteht ebenfalls Oxyrosindon und daneben *Dimethylnaphtosafraninon*, $C_{24}H_{19}ON_3$ (s. Formel III.). Letzteres krystallisiert aus A. in grünlichen Nadeln, die in den meisten Mitteln wl. sind; im durchfallenden Lichte ist die Substanz rot; Lsg. in konz. Schwefelsäure grünlichbraun mit schwachem Dichroismus.

Bei der Einw. von p-Phenylendiamin und salzsaurem p-Phenylendiamin auf Dimethylnaphtosafranin in alkoh. Lsg. bei 160—170° findet Ersatz der NH-Gruppe gegen $N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ statt, und so resultiert die *Verbindung* $C_{30}H_{25}N_5$ (Formel IV.).

III.



IV.



Die Farbstoffbase bildet dunkelbraune Nädelchen, die sich in A., Bzl., Chlf. u. Pyridin schmutzigrot lösen, in W. fast unl. sind. Die Salze lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe. Das salzsaure Salz krystallisiert aus A.-Ä. in grünglänzenden Prismen; seine alkoh. Lsg. wird beim Ansäuern dichroitisch: im durchfallenden Lichte rot, im auffallenden blau. Erhitzt man die Verb. $C_{30}H_{25}N_5$ mit konz. Salzsäure in Eg.-Lsg. auf 180—200°, so resultieren als Spaltungsprodukte p-Phenylendiamin, Dimethylnaphtosafraninon, Oxyrosindon und Dimethylamin.

In welcher Beziehung das beschriebene Dimethylnaphtosafranin zu den Rosindulinfarbstoffen der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation steht, läfst sich vorläufig nicht entscheiden. (Z. f. Farben- und Textilchemie 1. 437—39. 15/8. Erlangen und Höchst a/M.) Prager.

Franz Samuely, *Über die aus Eiweifs hervorgehenden Melanine.* Nach den in der Litteratur vorliegenden Unterss. über die Zus. und B. der Melanine, besonders nach denjenigen nach Nencki und Schmiedeberg, erschien es dem Vf. nicht aussichtslos, durch Unters. der künstlichen Melanine mit Hilfe eines zweckmäfsigen Abbaues Aufklärung über die bei Bildung derselben, vielleicht auch bei Bildung der natürlichen Melanine beteiligten chromogenen Gruppen zu suchen. Seine einschlägigen Verss. hat Verfasser in mehrfacher Weise dadurch ergänzen können, dafs er die Entstehung melaninähnlicher Substanzen aus Körpern einfacher, bekannter Konstitution mit in Betracht zog. Es wurde der von Schmiedeberg gewählte Name „Melanoidine“ für die aus Eiweifs künstlich gewonnenen Melanine vom Vf. beibehalten. Dieselben wurden zum Teil nach den Angaben von Schmiedeberg, zum Teil nach etwas modifizierter Methode dargestellt. Da es dem Vf. vor allem auf eine maximale Ausbeute ankam, so benutzte er als Ausgangsmaterial nicht krystallisiertes, sondern käufliches Serumalbumin. Aus der sauren Fl., welche beim Kochen des Albumins mit konz. Salzsäure entstand, wurden die Melanoidine teils durch Natronlauge aufgenommen und mit Salzsäure wieder gefällt, um dann mit A. und Ä. extrahiert und bei 80° im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet zu werden, oder es wurden die gebildeten Melanoidine aus der alkal. oder stark verd., sauren Zersetzungsfl. mit gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. ausgesalzen. Der voluminöse Nd. liefs sich durch eine Spur A. auf ein kleineres Volum bringen, die M. wurde zuerst im fliefsenden

und dann im dest. W. dialysiert, bis sie frei von H_2SO_4 war. Der Inhalt der Dialysierschläuche liefs sich, in A. suspendiert, gut zentrifugieren. Man gewinnt so das Melanoidin als staubfeines Pulver, welches in Alkalien und Alkalicarbonaten l. ist. Die Elementaranalyse der auf verschiedene Weise gewonnenen Präparate lieferte gut übereinstimmende Resultate. Auf aschenfreie Substanz umgerechnet, ergab sich für:

	C	H	N	S	O
Präparat I . . .	61,76	5,02	7,17	3,50	22,25 °/₀
Präparat II . . .	61,95	5,02	7,07	4,2	21,76 °/₀.

Bei der Kalischmelze entsteht der Geruch von Indol und Skatol, mit Zn-Staub erhitzt eine intensive Fichtenspanrk. auf Pyrrol. Die vom Vf. dargestellten Melanoidine werden durch Cl entfärbt; starkes H_2O_2 l. sie langsam und führt sie in hell gefärbte Prodd. über. Die Oxydation gelang ferner mit $K_6Fe_2Cy_{12}$ und $KMnO_4$ bei Zimmertemperatur in 1—2 Tagen. Mit $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 wurden die Melanoidine ebenfalls oxydiert; das dabei erhaltene, zum Teil krystallisierbare Oxydationsprod. hatte mit KÜSTER's Hämatinsäuren keine Ähnlichkeit. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium unter Druck wurde ein Pyrrolderivat gewonnen, dessen Natur sich wegen seiner Veränderlichkeit und geringen Ausbeute nicht feststellen liefs; das Prod. lieferte ein Benzoylderivat, wogegen die Melanoidine nicht mit Benzoylchlorid reagierten. Es gelang nicht, Hämopyrrol im Reaktionsprod. nachzuweisen, jedoch dürfte die Isolierung des letzteren bei Verarbeitung sehr grofser Mengen von Melanoidinen erfolgreich werden. Neben dem Pyrrolkörper liefs sich im Reaktionsprod die Ggw. von Pyridin oder eines demselben sehr ähnlichen Körpers nachweisen. Werden Melanoidine mit Zinkstaub im H-Strome bei gelinder Temperatur erhitzt, so bildet sich als Hauptprod. Pyridin neben einem der Pyrrolgruppe nahestehenden Körper; aufserdem beobachtete Vf. dabei ein nach Benzaldehyd riechendes Prod. und Skatol.

Da bei der Reduktion von Eiweifs weder Melanoidine, noch Pyridin entstehen, so ist es wahrscheinlich, dafs bei der Entstehung der ersteren durch Einw. von S. auf Eiweifs die Oxydation und Kondensation eine Rolle spielen. Von HLASIWETZ u. HABERMANN wurde das $SnCl_2$ als ein Mittel erkannt, welches die Melaninbildung bei der Zers. von Casein mit HCl zu verhindern vermag; nach DUCCESCHI können bei der Oxydation von Tyrosin melanoide Substanzen auftreten. Vf. wies nach, dafs die B. von Melanoidinen aus seinen Vorstufen, welche bei der Einw. von HCl auf Eiweifs bei Ggw. von $SnCl_2$ entstehen, durch Stoffe, welche NH_3 abspalten (Harnstoff), vielleicht auch durch anwesendes Tyrosin befördert wird. Im letzteren Falle wäre es möglich, das Tyrosin selbst als Chromogen anzusehen. Dadurch würde es sich erklären, dafs Eiweifsstoffe, mit nur geringer Menge einer aromatischen Gruppe des Tyrosins, wie Leim, wenig Melanoidin, tyrosinreiche Eiweifskörper viel Melanoidin liefern können.

Da das Eieralbumin, mit dem Vf. arbeitete, einen besonders hohen Gehalt an Kohlehydraten (Chitosamin) aufweist, so lag es nahe, die Muttersubstanz der gebildeten Melanoidine im Kohlehydratkomplex zu suchen. Aus diesem Grunde suchte Vf. die Beziehung der Melanoidine zu der Huminbildung aufzuklären, indem er verschiedene Kohlehydrate mit S. unter wechselndem Zusatz von Amiden u. Aminosäuren erhitzte. Die Aufnahme von N fand dabei in sehr verschiedenem Umfange statt. Inulin nahm z. B. bei Ggw. von Harnstoff mehr N (etwa 1 N auf 2,5—5 C) als die Glucose auf; es stand daher den Pentosen am nächsten. Bei der Rk. entstanden alkalilösliche u. -unlösliche Humine. Die Körper, die den N in Amidform enthalten, geben denselben vorwiegend an die erstere Humingruppe ab, diejenigen, die ihn als Amino-N führen, an beide Huminarten. Falls die Kohlehydrate an der

B. der Melanoidine beteiligt sein sollten, spielt dabei der leicht abspaltbare Amino-N die Hauptrolle. Auch darf man annehmen, daſs die B. der Melanoidine und der Huminkörper analog ist, d. h. im wesentlichen in einer Kondensation unter Abgabe von W. bestehen dürfte, wobei nebenher entstehende fremde, reaktionsfähige Komplexe (NH_2- u. schwefelhaltige Gruppen) in das Kondensationsprod. mit einbezogen werden können. Die Kohlehydrathumine bilden bei der Reduktion und trockenen Dest. kein Pyridin und (mit einer Ausnahme) kein Skatol, sondern nur pyrrolähnliche Stoffe. Skatol wurde nur von dem bei Ggw. von Tyrosin erhaltenen Humin erzeugt.

Nach seinen Verss. faſst Vf. die Entstehung der Melanoidine so auf, daſs die verschiedenen chromogenen Gruppen, die sich im Eiweiſs vorfinden, u. die aromatische (Tyrosin), vorwiegend aber heterocyklische Kerne (Pyrrol, Pyridin, Skatol) enthalten oder doch leicht bilden, sich unter dem Einflusse sd. SS. unter Austritt von W. u. Aufnahme von O zu dunklen Prodd. kondensieren, deren „Gemenge" eben die Melanoidine darstellen. Da diese Gruppen — es sind dieselben, die zu den üblichen Farbenrkk. der Proteïnstoffe Anlaſs geben — bei den einzelnen Eiweiſskörpern in ganz verschiedener Menge vertreten sind, so ist es, abgesehen von äuſseren, in der Darst. liegenden Momenten, verständlich, daſs auch die aus ihnen erhaltenen Melanoidine eine sehr wechselnde Zus. darbieten. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **2.** 355—88. [März.] Physiol.-chem. Inst. Straſsburg.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

R. Schröder, *Zur Kenntnis der Proteïnsubstanzen der Hefe.* Zur Darst. des Hefeeiweiſses wurde frische Hefe mit eiskaltem W. zunächst ausgewaschen, in einem Filtersack vom anhängenden W. möglichst befreit, mit Ä. gut durchmischt 24 Stdn. lang stehen gelassen, mit viel W. angerührt und mit einer konz. weingeistigen Thymollsg. versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Fl. vom Bodensatz abgegossen, dieser wiederholt ausgewaschen und die filtrierte Fl. mit Essigsäure gekocht; der Nd. wurde mit W., A. u. Ä. gewaschen. Seine Elementaranalyse ergab 52,38% C, 6,91% H, 15,9% N, 0,72% S, 0,06% P. Das Produkt lieferte die Eiweiſsrkk., in 50%iger H_2SO_4 gel. mit alkoh. Benzaldehydlsg. und $FeSO_4$ beim schwachen Erhitzen keine Rotfärbung u. die Rk. von MOLISCH mit konz. H_2SO_4 u. alkoh. α-Naphtollsg. nur schwach. — Bei der Behandlung mit konz. HCl oder Schwefelsäure entstanden, neben Aminosäuren (Leucin, Tyrosin, Phenylalanin), eine nicht unbedeutende Menge von Basen. Ca. $^1/_4$ des Gesamt-N der so gespaltenen Eiweiſssubstanz entfällt auf dieselben. Das Lysin entstand in gröſster Menge; es entfielen bei der Spaltung des Eiweiſses mit HCl darauf 11,03%, auf Arginin und Histidin zusammen 11,91% des gesamten N. — Beim Spalten mit H_2SO_4 war die Ausbeute an Histidin 1,98%, an Arginin 3,22% und an Lysin 11,34%, bezogen auf trockenes Hefeeiweiſs.

Im Hefeeiweiſs dürfte ein Teil des Schwefels in cystinähnlicher Bindung vorhanden sein; diese Frage u. ebenso diejenige nach der Ggw. einer Kohlehydratgruppe bedürfen der weiteren Prüfung. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **2.** 389—403. Agrikult.-chem. Lab. Polytechn. Zürich.) PROSKAUER.

E. Winterstein u. **J. Hofmann**, *Zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile einiger Pilze.* Unter Bezugnahme auf die früher von WINTERSTEIN (Ztschr. physiol. Ch. **26.** 438; C. **99.** I. 496), dann von SANTESSON und CEDERLÖW (Skand. Arch. f. Physiol. **11.** 342) und von IWANOFF (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1.** 524; C. **1902.** I. 531) veröffentlichten Arbeiten über die N-haltigen Stoffe von Pilzen und Bakterien teilen Vff. ihre inzwischen gewonnenen weiteren Resultate über dieses Thema mit. Zu den Verss. wurde Boletus edulis, Agaricus campestris und Cantha-

rellus cibarius Fr. benutzt; in vorliegender Abhandlung befinden sich nur die über Boletus edulis angestellten Verss. — Der mit Ä. entfettete Rückstand des Pilzes enthält im Mittel 6,2% N. Durch wiederholtes Extrahieren des Rückstandes mit sd. Weingeist und mit W. löst sich ein grofser Teil der Pilzmasse. WINTERSTEIN vermochte aus der alkoh. Lsg. kleine Mengen einer Substanz zu gewinnen, die das Verhalten der Xanthinkörper zeigte; im wss. Extrakt war ca. $^1/_8$ der N-Menge enthalten, die sich im angewandten Rückstand befand. Aus dem wss. Extrakt konnte eine P-haltige Verb. isoliert werden, deren Charakterisierung noch aussteht; dieselbe enthielt auch durch Phosphorwolframsäure und Merkurinitrat fällbare Bestandteile in beträchtlicher Menge; die Hg-Verb. lieferte eine kryst. Substanz vom Verhalten der Aminosäuren.

Bei Behandlung des entfetteten und mit W. erschöpften Pilzrückstandes mit Pepsinsalzsäure wurde Pepton gebildet; der bei den Verss. benutzte Pilzrückstand mit 3,16% verdaulichem N müfste der Berechnung zufolge einen Gehalt von 19,75% Eiweifs aufweisen.

Baryt macht, wie die Verss. zu schliefsen berechtigen, die in den Pilzen vorhandenen Eiweifse durch Hydrolyse l.; es wäre aber auch denkbar, dafs dieselben in einer Verb. mit einem noch unbekannten N-haltigen oder -freien Komplex vorliegen, u. dafs durch Einw. des Baryts ein Loslösen des Proteïnrestes bewirkt wird. Es ist daher auch verständlich, dafs die mit Natronlauge bereiteten Extrakte auf Zusatz von SS. keine Fällungen geben, weil die Hydratation, bezw. Spaltung durch Alkalien eine noch energischere ist (WINTERNITZ, Ztschr. physiol. Ch. **19**. 421; **21**. 134; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3113 und **28**. 167; C. **94**. II. 524; **95**. I. 29. 690; **96**. I. 114). — Mittels Natronlauge in der Kälte wurden dunkelgefärbte Substanzen mit 14,4% N und den Farbenrkk. der Eiweifsstoffe erhalten; sie waren schwefel- u. phosphorhaltig. Beim dauernden Digerieren mit mäfsig konz. HCl wurden stark reduzierend wirkende Lsgg. aus diesen Präparaten gewonnen. — Behandlung mit Kupferacetat und NaOH ergab aus dem entfetteten, mit W. extrahierten Pulver von Boletus 8% eines eiweifsartigen Präparates. Diese mit NaOH gewonnenen Körper müssen als Gemische angesehen werden. — Wird Boletus edulis mit A. extrahiert, dann mit w. W. behandelt, bis nichts mehr in Lsg. geht, die Aschenbestandteile mit verd. HCl entfernt und der so erhaltene Rückstand mit konz. HCl erwärmt, so resultiert eine Lsg., aus der mit Phosphorwolframsäure Eiweifskörper gefällt wurden. Dieselben gaben nach der Trennung von der Phosphorwolframsäure die Xanthoproteïn-, MILLON'sche- u. Biuretrk. und müssen als primäre Umwandlungsprodd. der in den Pilzen enthaltenen Proteïnstoffe angesehen werden. Unter den Zersetzungsprodd. fanden sich Hexonbasen; 100 g des mit HCl gewonnenen Eiweifspräparates lieferten nach der Zers. mit HCl 6,3 g Histidin, 10,7 g Arginin u. 6,3 g Lysin. Ca. die Hälfte des gesamten N der zers. Eiweifssubstanz ist im Phosphorwolframsäurend. vorhanden. Die Argininfraktion scheint noch einen anderen basischen Körper zu enthalten. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**. 404—10. Agrikulturchem. Lab. Polytechn. Zürich.) PROSKAUER.

Horace T. Brown u. **F. Escombe**, *Der Einflufs wechselnden Gehaltes an Kohlendioxyd in der Luft auf den photosynthetischen Prozefs der Blätter und auf das Wachstum der Pflanzen.* Vff. haben experimentell festgestellt, dafs lebende Blätter im stande sind, sich innerhalb gewisser Grenzen einer Zunahme des CO_2-Gehaltes in der umgebenden Luft anzupassen; die photosynthetische Wirksamkeit der Blattspreite kann dadurch gesteigert werden, dafs man den Gehalt der umgebenden Luft an CO_2 erhöht, und unter günstigen Bedingungen ist diese Steigerung angenähert direkt proportional der Menge des vorhandenen CO_2. Bei längerem Verbleiben in kohlensäurereicher Atmosphäre bildet sich gewöhnlich eine gröfsere Anzahl von Internodien,

dagegen unterbleibt die Produktion von Blüte und Frucht fast ganz; die in dieser Zeit ausgebildeten Blätter sind kleiner und dunkler gefärbt, als die normalen, zudem enthalten sie weit mehr Stärke, als diese letzteren. (Proc. Royal Soc. London 70. 397—413. 15/8. [28/4.].) HELLE.

Ernst Fuld, *Über das Bordet'sche Laktoserum.* Vf. schließt aus seinen Unterss., daß die Labrk. und die Laktoserumrk. des Caseins miteinander nichts zu thun haben, und daß letztere vermutlich keine unimolekulare (katalytische), sondern eine bimolekulare, eine Bindungsrk., ist. Sämtliche Fällungen des Caseïns (mit S, mit Caseïn aus saurer Lsg., mit Erdalkalisalzen ohne Lab und mit solchem) zeigten das Gemeinsame, daß sie durch gewisse Neutralsalze stark gehemmt wurden. Das gleiche gilt für die Fällung durch Serum. Laktoserum vermag sogen. Caseïnsäure (Caseïn nach HAMMARSTEN) leicht zu lösen; die Lsg. wird durch $CaCl_2$ gefällt. Laktoserum führt vermutlich das Caseïn in eine Verb. über, ähnlich in diejenige, welche KOBRAK in der Frauenmilch annimmt, deren Ca-Salz bei Ggw. l. Calciums ausfällt. Während sterilisierte Milch noch sehr gut mit Laktoserum reagiert, zeigt das Serum, das durch Injektion von gekochter Milch oder Nutrose erzeugt wird, weder mit der injizierten Fl., noch nach $CaCl_2$-Zusatz, noch mit roher Kuhmilch Rk. Die Fähigkeit, mit einem Antikörper zu reagieren, und die Fähigkeit, seine B. im Organismus zu veranlassen, sind also durchaus zu trennen. Vf. hat im Blutserum vieler Saugkälber verschiedenen Alters vergeblich nach Andeutungen eines Coagulins für Kuhmilch gesucht; auch das Serum eines Milchlamms von der Ziege reagierte nicht mit Ziegenmilch, das eines saugenden Schaflamms nicht mit der Milch des Mutterschafs. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 2. 425—29. Pharmakolog. Inst. Halle a/S.) PROSKAUER.

M. Pfaundler, *Über die durch Stauung im Ureter zustandekommende Veränderung der Harnsekretion.* Daß Gegendruckerhöhung eine Veränderung der Zus. des Harns bewirkt, ist durch Verss. genügend bekannt. Bisher wurde jedoch bei Anstellung von Stauungsverss. die molekulare Konzentration nicht berücksichtigt, welcher hier eine gewisse Bedeutung nicht abgesprochen werden kann. Vf. hat über die durch Stauung im Ureter erzielbaren Veränderungen der Zus. des Harns Verss. an Hunden u. gelegentlich an Menschen angestellt. Nebst der Gefrierpunktdepression wurde in allen Harnproben, welche hierzu ausreichten, die spezifische Leitfähigkeit, der Na-Cl- und der Harnstoffgehalt ermittelt. Als Vergleichsobjekt diente der ohne Stauung unmittelbar vor Beginn des Vers. gewonnene Harn oder, nachdem festgestellt war, daß die successiven Schwankungen in der Zus. des Harns aus einer Niere die Verschiedenheit des simultanen Harns beider Nieren übertreffen, der simultane Harn der anderen Niere. Die Verss. ergaben folgende Resultate: 1. Die Gegendruckerhöhung bewirkte eine gewisse Zunahme der Harnmenge. — 2. Durch Stauung wurde in allen Fällen die molekulare Konzentration des Harns herabgesetzt, und zwar auf $^1/_2$ bis $^3/_4$ der nativen. — 3. An der Abnahme der molekularen Konzentration durch Stauung sind die Harnstoffmole mit nur etwa 4%, die Kochsalzmole mit etwa 11%, die nicht bestimmten Molen mit etwa 85% beteiligt. — 4. Die beträchtliche Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit des Harns durch Stauung spricht gleichfalls dafür, daß die an der Abnahme der molekularen Konzentration hauptsächlich beteiligten (nicht bestimmten) Mole Elektrolyte (anorganische Harnbestandteile) seien.

Die gewonnenen Resultate decken sich größtenteils, wenn auch nicht in allen Punkten, mit den Ergebnissen der früheren Beobachter und ergänzen die letzteren hinsichtlich der Daten der osmotischen Analyse. Vf. glaubt, daß sich die n. physiologische Eindickung des Glomerulusfiltrates und die von ihm nach Ureterenverschluß beobachtete Abnahme der molekularen Konzentration des Harns unter einen einheit-

lichen Gesichtspunkt durch die Annahme bringen läßt, daß unter gewöhnlichen Bedingungen („mechanische") Affinitäten zwischen gewissen Stoffen der Nierenepithelien und dem W. und den Salzen des Glomerulusfiltrates, speziell die zuerst von HOFMEISTER für die Resorption überhaupt ins Auge gefaßten Quellungsvorgänge, bei der Konzentrierung des Harns den Ausschlag geben, und daß unter den Verhältnissen, welche der Ureterenverschluß nach sich zieht, die entstehenden lockeren Verbb. variieren oder sofort wieder zerlegt werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**. 336 bis 342. Med. Klin. Graz.) PROSKAUER.

Hugo Kühl, *Über die Einwirkung des Alkohols auf die künstliche Verdauung der Eiweißstoffe.* Das Eiweiß eines 10 Minuten lang gekochten Hühnereis wurde durch ein Sieb gerieben und zweimal je 5 g mit 0,05 g Pepsin, 10 Tropfen verd. HCl u. 50 g h. W. versetzt; beide Mischungen setzte man unter häufigem Schütteln $^1/_2$ Stde. einer Temperatur von 45° aus, fügte darauf zu der einen Mischung 15 ccm 90°/$_0$ig. Alkohol und ließ beide Mischungen 1 Stunde stehen. Nach Ablauf dieser Zeit war die alkoholfreie Fl. klar, während die alkoholhaltige Fl. einen erheblichen, von ungel. Eiweiß herrührenden Bodensatz zeigte; der Alkoholzusatz verursachte also eine Stockung des Lösungsprozesses. — Um zu entscheiden, ob der mit alkoholreichen Weinen hergestellte Pepsinwein wirklich günstig auf die Verdauung der Speisen im Magen wirkt, wurden 2 g Eiweiß mit 5 Tropfen verd. HCl und 20 g Pepsinwein versetzt und 1 Stde., wie zuvor angegeben, behandelt; es war keine Lsg. des Eiweißes wahrnehmbar. Hiernach scheint die kräftigende Wirkung des Pepsinweines auf einer Förderung der Verdauung der Eiweißstoffe nicht zu beruhen. (Pharm. Ztg. **47**. 657. 20/8. Mölln in Lauenburg. Lab. d. Einhornapotheke.) HENLE.

D. Kurajeff, *Zur Kenntnis der durch Papayotin und Lab erzeugten Albumosenniederschläge (Koagulosen und Plasteïne).* In Fortsetzung seiner früheren Unterss. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 121; C. **1901**. II. 817) prüfte Vf. die koagulierende Wirkung der oben beiden genannten Enzyme den Albumosen gegenüber, und suchte die Haupteigenschaften und die elementare Zus. der Papayotin- u. Labprodd. festzustellen, sowie die Beziehung dieser Prodd. zu einander und zu anderen Eiweißkörpern aufzuklären.

Wirkung des Papayotins und Labextraktes auf die einzelnen Albumosen des Wittepeptons. Bei der Einw. des Papayotins und Labextraktes auf die „primären Albumosen", die nach PICK (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 219; C. **99**. II. 838) hergestellt wurden, bilden sich bei schwacher Sodaalkalität oder bei durch HCl-saurer Rk. zarte voluminöse Ndd. Diese Ndd. werden durch Papayotin gebildet bei Heteroalbumose, Protalbumose auch bei „sekundärer" A- und B-Albumose; sie sind in 1°/$_0$ig. Sodalsg. völlig oder zum Teil l. und entsprechen ihrer Menge nach 2—2,8°/$_0$ der zum Vers. genommenen Albumosen. Ein besonderer qualitativer oder quantitativer Unterschied in der Niederschlagsbildung für die einzelnen Albumosen konnte nicht bemerkt werden. Bei Einw. von Papayotin auf das Gemenge von A- und B-Albumose wurde die Lsg. desselben bald dickflüssig und bildete einen halbdurchsichtigen, gallertartigen Nd. Sonst trat ein Unterschied im äußeren Charakter der aus dem Gemenge von „primären" u. „sekundären" Albumosen erhaltenen Ndd. bei diesen Verss. nicht scharf hervor. — Die aus Fibrin hergestellten Albumosen verhielten sich wie die aus Wittepepton. — Labextrakt gab mit reiner Hetero- und Protalbumose in salzsaurer Lösung keinen Nd., wogegen A- und B-Albumose Ndd. ausscheiden, die etwa 3—4°/$_0$ der verwendeten Albumose ausmachen. Die Beobachtungen sprechen nicht für die volle Identität der Papayotin- und der Lab-albumosenniederschläge.

Versuche mit Caseose. Aus dem nach HAMMARSTEN dargestellten und mit

Pepsin verdauten Caseïn wurden nach F. ALEXANDER (Ztschr. physiol. Ch. 25. 411; C. 98. II. 723) die Protocaseose und sekundäre Caseose A bereitet. Papayotin erzeugt in der mit Soda schwach alkal. gemachten Caseoselsg. nach einigen Minuten reichliche Ndd.; ebenso verhält sich Labextrakt zu einer salzsauren Caseoselsg., nur entsteht hier der Nd. etwas langsamer, als beim Papayotin. — Während Papayotin aber in schwach sodaalkal. 5%ig. Lsg. von Protocaseose einen starken Nd. giebt, fällt Lab in HCl-Lsg. die Protocaseose nicht oder erzeugt nur eine geringe Trübung. Die 10—13%ig. Deuterocaseoselsgg. verhalten sich umgekehrt; sie werden durch Lab reichlich gefällt, weniger oder gar nicht durch Papayotin. — Die Ndd. sind weifs, geben rotviolette Biuretrk., sowie die MILLON'sche u. ADAMKIEWICZ'sche Probe. Die Papayotinprodd. liefern keine Schwefelbleirk., die Labprodd. Spuren von Schwefelblei. Vf. teilt die mit verschiedenen Präparaten erhaltenen elementaranalytischen Daten mit.

Das Papayotin und Lab scheinen nur auf ganz bestimmte Körper einwirken zu können; diejenige Substanz in der A-Deuterocaseosefraktion, welche durch Labextrakt zu gerinnen fähig ist, wird z. B. vom Papayotin nicht berührt. Den analytischen Daten zufolge handelt es sich hier um verschiedene Körper; der Hauptunterschied der Fällungen besteht im C-Gehalt. Die durch beide Enzyme gewonnenen Ndd. enthalten viel C u. verhältnismäfsig wenig N, doch ist der C-Gehalt beim Papayotinnd. noch erheblich höher als beim Labnd. — Es ist ferner anzunehmen, dafs Papayotin und Lab nicht auf die uns genauer bekannten Albumosen, sondern auf nebenher vorhandene, ebenfalls albumoseartige Körper koagulierend einwirken. Da die Papayotinndd. sich von den analogen Labndd., von den *„Plasteïnen“* SAWJALOW's scharf unterscheiden, so bezeichnet sie Vf. vorläufig als *„Coagulosen“*. Das *Caseoplasteïn* und die *Caseocoagulose* unterscheiden sich von den Caseosen durch ihren höheren C- und niedrigen N-Gehalt. Die Plasteïne u. Coagulosen aus der Caseose stehen dem von KÜHNE u. CHITTENDEN hergestellten Antialbumidgerinnsel, das unter der Einw. des Pankreasextraktes auf Antialbumid entsteht, sehr nahe; möglicherweise stehen auch die Bakteriencoaguline in einer Beziehung zu den besprochenen Körpern. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 2. 411—24. Physiol.-chem. Lab. militärärztl. Akad. Petersburg.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. Delezenne, *Über das Vorkommen einer Kinase im Schlangengift.* (Vergl. S. 658.) Durch Zusatz von ganz geringen Mengen einer wss. Lsg. von Schlangengift, die an sich in keiner Weise verdauend auf koaguliertes Eialbumin einwirkte, konnte Vf. in Pankreassäften, die jeder proteolytischen Wirkung gegenüber Albumin beraubt waren, ein aufserordentlich stark ausgeprägtes Verdauungsvermögen erzeugen; das Schlangengift enthält demnach eine Diastase, welche dieselben Eigenschaften besitzt, wie sie der Enterokinase, der leukocytären Kinase und den mikrobischen Kinasen zukommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 328—29. 11/8.*) HENLE.

H. Gillot, *Ist die Inaktivität der obergärigen Hefen gegen Melibiose eine absolute oder nur relative?* Während Unterhefen die Melibiose vollständig vergären, sollen die Oberhefen auf sie ohne Einw. bleiben. Vf. hat Verss. darüber angestellt, ob die Wirksamkeit der Oberhefen durch die Ggw. anderer Zuckerarten oder Abänderungen in der Nährfl. beeinflufst wird. Für das Studium der ersten Frage diente die LAURENT'sche Fl. als Nährlsg., als Hefen eine Oberhefe aus der Brauerei von Gembloux und die Oberhefe Frohberg. Es ergab sich, dafs unter sonst ganz gleichen Gärbedingungen durch Zusatz leicht vergärbarer Zuckerarten, wie Dextrose und

Rohrzucker, die Unwirksamkeit der Hefen gegen Melibiose nicht geändert wird. (Schlufs folgt.) (Bulletin de l'Association belge des Chimistes 16. 240—47. August.)
WOY.

Leopold Moll, *Über die Antiurease.* Vf. beabsichtigte festzustellen, ob dem vom Mikrococcus ureae gebildeten, in vielen Eigenschaften von den sonstigen Fermenten abweichenden Harnstoffferment eine ähnliche Fähigkeit zukomme, wie den dem tierischen Organismus einverleibten Fermenten, welche analog den Toxinen eine B. von Antikörpern auslösen. Würde dies zutreffen, dann müfste der entstandene Antikörper die Harnstoffzersetzung hemmen, und es böte sich Gelegenheit, über die Leistungsfähigkeit dieses Antikörpers zu quantitativen Vorstellungen zu gelangen.

Das für diese Verss. angewandte Harnstoffenzym wurde in der Weise gewonnen, dafs eine sterile Bouillon (von der Zus.: 1 g LIEBIG's Fleischextrakt, 0,2 g Traubenzucker, 0,1 g $(NH_4)_2CO_3$ auf 100 ccm dest. W.) mit der Reinkultur des Mikr. ureae Pasteuri beschickt, durch eine Woche bei 35° im Brütschrank stehen gelassen und dann mit absol. A. gefällt wurde. Der bei 30—35° getrocknete Nd. enthielt das Enzym. Antiseptica, wie Toluol, Chlf., machten schon in geringen Mengen das Ferment unwirksam. Dagegen zeigte es sich gegen Natriumfluorid sehr widerstandsfähig, weshalb immer 1 ccm einer 0,4%igen Lsg. davon den Proben zugesetzt wurde. Dieser geringe Zusatz genügte, um sicher Fäulnis hintanzuhalten, wie quantitative Verss. mit Harnstofflsgg. lehrten. Das trockne Ferment vertrug Erhitzen auf 70°; Erhitzen auf 80° tötete es. Übereinstimmend mit den Angaben von MIQUEL wird eine 10%ige Harnstofflsg. vom Ferment nur wenig, eine 20%ige überhaupt nicht angegriffen. In gleicher Weise konnte Vf. die Angaben dieses Autors bestätigen, dafs, ebenso wie Salze, auch der Zusatz von Eiweifs die Wirkung des Ferments unbeeinträchtigt läfst. Wurde das Ferment bei Zimmertemperatur durch 4 Wochen (in einem dunkeln Fläschchen) aufbewahrt, so hatte es seine Harnstoff spaltende Wirkung verloren. Ähnlich vielen anderen Fermenten zeigte das Harnstoffferment giftige Eigenschaften.

Was die quantitative Wirkung des Ferments anbelangt, so war dieselbe eine um so gröfsere, je länger das Enzym auf die Harnstofflsg. wirken konnte. Ferner sei bemerkt, dafs Versuche mit dem Ferment des Staphylococcus pyogenes aureus, welches in derselben Weise gewonnen wurde, wie dasjenige des Mikrococcus ureae, und welches eine hohe Harnstoff spaltende Wirkung zeigte, an der hohen Giftigkeit der subkutanen Injektionen scheiterten. Die Darst. eines Harnstoff spaltenden Ferments des Streptococcus pyogenes gelang nicht. Injektionen des getrockneten und gepulverten Nd. erwiesen sich ebenfalls als ungemein toxisch. Dagegen konnte ein Harnstoff spaltendes Ferment des Bact. coli und des Proteus vulgaris dargestellt werden.

Die Verss. mit dem Harnstoffferment haben nun gezeigt, dafs sich dasselbe im allgemeinen in bezug auf die Auslösung der Bildung von Antikörpern an die bisher bekannt gewordenen Fälle gleichsinnig anreiht, dafs jedoch in quantitativer Hinsicht ein bedeutender Unterschied zu seinen Ungunsten besteht. Die Ursache hierfür mag vielleicht darin liegen, dafs das Harnstoffferment schwer vom Zellleib trennbar ist. (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. 2. 344—54. [April.] Pharmakol. Inst. Dtsch. Univ. Prag.)
PROSKAUER.

J. Thomann, *Ergebnisse bakteriologischer Untersuchungen von Jodoformverbandstoffen.* Eine Anzahl von 10 und 20% Jodoform enthaltenden Gazen und Binden wurde in der Weise bakteriologisch untersucht, dafs unter sterilen Kautelen entnommene Stücke davon in Bouillon eingetragen und bei Bruttemperatur mehrere Tage lang beobachtet wurden. Nach Vf. war das mit der Gaze in die Nährfl. eingebrachte Jodoform der Entw. von etwa vorhandenen Bakterien nicht hinderlich.

5 von 30 Objekten waren nicht steril; es fanden sich in diesen Proben Mesentericusähnliche Bakterien, Bac. liquefac. Migula und ein nicht näher identifizierter, die Gelatine verflüssigender Bacillus, in einem Falle auch Diplokokken. — Von den Darstellungsmethoden der Jodoformverbandstoffe eignet sich am besten das Tränken der Gase mit einer Lsg. von Jodoform in A. und Ä., weil man dadurch Sterilität erzeugt. Die durch Einstreuen mit Jodoform erhaltenen Gasen sind nicht steril. — Weitere Verss. über die Haltbarkeit von Bakterien in Jodoformgazen (mit Bact. coli, Staphylokokken, Bac. pyocyaneus) zeigten, dafs sich die Mikroben eine Zeitlang lebensfähig darauf erhalten können. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **40**. 346—47. 26/7. Bern.) PROSKAUER.

Dongier und **Lesage**, *Tetanustoxin; Beobachtungen über elektrischen Widerstand und Brechungsindex.* Wenn man den Tetanusbacillus in Bouillon züchtet, so kann man, ähnlich wie im Fall der Milchsäuregärung (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 612; C. **1902**. I. 889), eine Abnahme des elektrischen Widerstandes der Bouillon beobachten. Nicht alle Mikroben zeigen diese Erscheinung; manche sind ohne Einflufs auf den Widerstand der Bouillon, in welcher sie kultiviert werden, andere erhöhen ihn; man kann dies verschiedenartige Verhalten der Mikroorganismen zu ihrer Unterscheidung verwerten. Da der Widerstand der die Tetanuskultur enthaltenden Bouillon vor und nach dem Filtrieren derselbe ist, auch durch Kochen nicht geändert wird, so ist die Erhöhung der Leitfähigkeit weder auf die Ggw. des Tetanusbacillus, noch auf das Tetanustoxin zurückzuführen. Trägt man in die toxinhaltige Bouillon frisches Gehirn ein, so wächst ihr elektrischer Widerstand, das Gehirn scheint demnach nicht nur das Tetanustoxin zurückzuhalten, sondern auch einen Teil derjenigen Prodd. zu fixieren, welche den Widerstand der Bouillon erniedrigen. — Die Bestimmung des Brechungsindex der Bouillon mit Tetanustoxin ergab keine charakteristischen Resultate. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 329—30. 11/8.*) HENLE.

Ludwig Hecke, *Beizversuche zur Verhütung des Hirsebrandes.* In eingehenden Verss. prüfte Vf. die Wirkung des Formalins bei wechselnder Konzentration u. verschieden langer Beizdauer auf die Keimfähigkeit der Hirsebrandsporen (Ustilago Crameri und U. Panici miliacei), den Einflufs der Formalinbeize auf die Keimung des Saatgutes und die Wirkung des Kupfervitriols, sowie des neutralen Kupferhydroxyds auf die Sporen. Das Formalin besitzt nach diesen Verss. eine viel sicherere Desinfektionskraft, bezw. die Sporenkeimung verzögernde Kraft, da es auch das nicht untergetauchte Material (geschlossene Brandkörner) gasförmig durchdringt. Vf. glaubt, dafs es gelingen wird, eine Formalinbeize von relativ kurzer Dauer zu finden, die völlige Desinfektion ohne Schädigung des Saatguts gestattet. Das Kupfervitriol wirkt in einer ganz anderen Weise, zu deren Aufklärung Vf. weitere Verss. angestellt hat. Die Sporen speichern eine gewisse Cu-Menge auf, die nicht durch W., wohl aber durch HCl ausgewaschen werden kann. Gebeizte, nicht keimende Samen werden nach der Behandlung mit HCl wieder keimfähig. $CuSO_4$ wirkt daher nicht als Fungicid, sondern konserviert eher die Keimfähigkeit, indem es die Keimkraft latent hält. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. **5**. 933—61. 20/8. Wien. Landw.-Bakteriol. und Pflanzenschutzstation.) MACH.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

William Chattaway und **F. M. Wharton**, *Ein praktischer Apparat zur chemischen und bakteriologischen Untersuchung der Luft.* Das Prinzip des App. besteht darin, dafs die Luft durch eine feine Düse unter Druck in die Absorptionsfl. eingeprefst und das Luftvol. durch ein Anemometer festgestellt wird. Man kann so

grofse Voll. in Arbeit nehmen. Metallische Verunreinigungen, wie Blei, Zink etc. als Staub, Dampf, Gase, werden durch verd. Alkalien zurückgehalten, Staub schon durch W. Zur bakteriologischen Prüfung drückt man die Luft in gleicher Weise durch die sterilisierte Nährlsg. Umgekehrt kann diese Arbeitsweise dazu dienen, um in Arbeitsräume, z. B. photographische Ateliers, staubfreie, reine Luft einzuführen. (The Analyst 27. 243—45. August. [7/5.*].) Woy.

H. Droop Richmond, *Die Zusammensetzung der Milch* (vergl. The Analyst 26. 310; C. **1902**. I. 329). Im Jahre 1901 sind im Laboratorium der Aylesbury Dairy Company 37 662 Proben, darunter 32 635 Milchproben, untersucht worden. Der Durchschnitt von 13 936 von Gütern erhaltenen Proben war:

	D.	Trockensubstanz	Fett	Fettfreie Trockensubstanz
Morgenmilch	1,0323	12,46%	3,53%	8,93%
Abendmilch	1,0320	12,81 „	3,91 „	8,90 „
Mittel	1,0321	12,63 „	3,72 „	8,91 „

Der Fettgehalt war wiederum Mai—Juni am niedrigsten, im Winter am höchsten, die fettfreie Trockensubstanz in Juli—August niedriger, als sonst. Vf. kommt nochmals auf das Verhalten der Milch bei Säurezusatz zu sprechen (s. obiges Ref.). Die Rkk. haben nur bestätigt werden können. Caseïn ist stärker sauer als CO_2 und Borsäure, ebenso stark wie Phosphorsäure in ihrem zweiten Hydroxyl, aber schwächer als Essigsäure und Milchsäure. Aus Unterss. von Frauenmilch folgert Vf., dafs der Zucker in derselben vom Milchzucker verschieden ist. Der wasserfreie Zucker dreht $[\alpha]_D = 48,7°$, das Reduktionsvermögen ist etwas geringer als das der Laktose. (The Analyst 27. 240—43. August. [7/5.*].) Woy.

Charles A. Crampton, *Der Einflufs von Schimmel auf die chemische Zusammensetzung von Margarine und Butter.* Vf. hatte Gelegenheit, ca. 50 Proben Margarine, die 2 Jahre lang in Glasstopfenflaschen aufbewahrt worden waren, zu untersuchen. Die Proben stammten aus verschiedenen Packungen der gleichen Margarinesorte, die seinerzeit bei der Unters. eine normale Reichert-Meissl'sche Zahl, und zwar 2,42, gegeben hatte. Ein Teil der Proben war von Schimmelkulturen durchwachsen, andere dagegen nicht. Dementsprechend variierten die nach dem gewöhnlichen Analysengange gewonnenen Resultate beträchtlich. Nach dem Umfange der Schimmelbildung wurden die Proben in 3 Gruppen geteilt; diejenigen unter I. (19 Proben) enthielten keinen, II. (20 Proben) wenig und III. (9 Proben) viel Schimmel. Folgende Tabelle enthält die Durchschnittswerte der für jede Gruppe gefundenen Konstanten:

	Reichert-Meissl'sche Zahl	Brechungsindex bei 25°	D^{40}_{40}.	Valenta-Zahl	F.	Jodzahl
I.	4,77	1,4646	0,9084	77,00	45°	44,28
II.	3,82	1,4633	0,9080	36,5	45°	43,66
III.	2,98	1,4610	0,8979	31,0	45°	49,81

Der Pilz ist nach einer Unters. von Erwin F. Smith eine wahrscheinlich noch unbekannte Art Coniothecium. Zuchtverss. mit demselben auf Butter verliefen negativ.

Die Resultate des Vf.'s bestätigen die Folgerungen von Hanus und Stocky (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 3. 606; C. **1900**. II. 922), Laxa (Arch. Hyg. 41. 119; C. **1902**. I. 128) und von Koenig, Spieckermann und Bremer (Z. Unters. Nahr.-

Genufsm. 4. 721; C. 1901. II. 825). Besonders auffallend ist die Änderung der Konstanten bei den Proben, die keine merkbare Schimmelbildung zeigten. Bei dieser Gruppe nähern sich die Konstanten sehr stark den für Butter normalen. Drei andere Proben Margarine, die drei Jahre lang in Zinnkannen aufbewahrt worden waren und ebenfalls keine Schimmelbildung aufwiesen, zeigten dasselbe Verhalten. Die Konstanten dieser drei Proben giebt die folgende Tabelle wieder:

	1899	1902			
	Reichert-Meissl'sche Zahl		Brechungsindex	D^{40}_{40}.	Säurezahl
I.	3,30	4,26	1,4639	0,9102	43,8
II.	1,76	5,60	1,4656	0,9159	5,0
III.	2,20	5,26	1,4679	0,9144	6,1

Für die Interpretation von Analysenresultaten ist die bei den schimmelfreien Proben ermittelte Änderung der Konstanten von gröfserer Wichtigkeit, als die durch Schimmelbildung hervorgebrachte, da Schimmelbildung direkt wahrnehmbar ist und deshalb zu Irrtümern keinen Anlafs giebt. Zur Erklärung der verschiedenartigen Analysenbefunde bei den schimmelhaltigen und den schimmelfreien Proben nimmt Vf. an, dafs beim Ranzigwerden der Fette die Glyceride — wahrscheinlich, trotz der gegenteiligen Ansicht Ritsert's (Naturw. W. 5. 364; C. 90. II. 813), unter Mitwirkung von Bakterien — unter B. besonders der niederen Fettsäuren gespalten werden. Ist diese Zers. weit vorgeschritten, so entsprechen die Konstanten den bei den schimmelfreien Proben gefundenen Werten. In dem Fette eventuell vorhandene Pilzproben kommen in diesem Stadium zur Entwickelung und veranlassen eine weitere Zers. der Fette, indem die Fettsäuren unter Bevorzugung der niedrig molekularen aufgezehrt werden. — Vf. beabsichtigt, die durch Schimmelbildung verursachten Veränderungen der Fette weiter zu untersuchen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 711—19. August. [12/4.] Lab. of the Bureau of Internal Revenue. U. S. Treasury Dep.) Alexander.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Sommerfeldt, *Studien über den Isomorphismus.* Nach Retgers sind zwei Substanzen isomorph, wenn sie Mischkrystalle in stetig variablem Verhältnis mit oder ohne Lücke in der Mischungsreihe bilden. Hierbei mufs die Frage aufgeworfen werden, ob die erwähnte Fähigkeit unabhängig von der Natur des Lösungsmittels ist, und falls letzteres sich nicht als gleichgültig erweist, auf welches Lösungsmittel sich Retgers' Definition bezieht. Vf. führt frappante Beispiele für den Einflufs des Lösungsmittels an. 1. Mischkrystalle aus ammoniakalischen Kupfersulfat- + Ammoniumsulfatlösungen. Konz. wss. Ammoniumsulfatlösung liefert, mit wenig Kupfervitriol (1 : 20) und so viel Ammoniak versetzt, dafs die Lsg. nach letzterem riecht, tiefblau gefärbte Mischkrystalle, die dem Ammoniumsulfat aufserordentlich nahe stehen. Macht man dann die Lsg. mit H_2SO_4 schwach sauer, so krystallisiert weiterhin vollkommen farbloses Ammoniumsulfat aus, und die Mischkrystalle umgeben sich mit solchem in paralleler Orientierung. Physikalisch u. insbesondere krystallographisch stimmen die Mischkrystalle mit dem reinen Ammoniumsulfat überein, chemisch erweisen sie sich frei von W. und enthalten an CuO 1,36—2,21%, entsprechend 2,73—4,44 $CuSO_4$. Was die in ihnen enthaltene Cu-Verb. anlangt, so kann nur $CuSO_4 \cdot 4NH_3 + H_2O$ in Frage kommen, und am Isomorphismus dieses Cupritetrammoniumsulfats mit dem Ammoniumsulfat ist bei dem vollständigen Fehlen

optischer Anomalien nicht zu zweifeln. — 2. **Mischkrystalle aus ammoniakalischer Kupfersulfat-Kaliumsulfatlösung** von blaugrüner Farbe wurden in der oben angegebenen Weise erhalten u. stehen denen des Kaliumsulfats sehr nahe. Werden die an erster Stelle beschriebenen Mischkrystalle erhitzt, so schmelzen und sublimieren sie zum Teil, ehe die Temperaturerhöhung eine deutliche Farbänderung hervorrufen kann, dagegen färben sich die mit reichlichem Kaliumsulfat zunächst grasgrün, dann weingelb und behalten diese Farbe auch nach dem Abkühlen bei, so daſs die Cu-Verb. allem Anschein nach zersetzt wird und dem Krystall eine dilute Färbung verleiht, ohne daſs dessen physikalische Homogenität verloren geht. — 3. **Mischkrystalle aus ammoniakalischer Kupferchlorid-Ammoniumchloridlösung** lassen sich in der angegebenen Weise gleichfalls herstellen, sind von vollkommen isotroper Beschaffenheit, stehen krystallographisch ihrem festen Lösungsmittel, dem Salmiak, sehr nahe u. enthalten $CuCl_2 \cdot 4NH_3$ neben freiem Ammoniak. — Zur Lsg. der Frage, ob die beschriebenen Krystalle als physikalische Gemische im strengen Sinne oder als Adsorptionen aufzufassen sind, wurde ein Fall der letzteren mit den Cuprammoniumverbb. verglichen, und zwar wurden hierzu die Mischkrystalle von Jod u. Jodkalium gewählt. Letzteres nimmt Jod auf, selbst wenn es mit demselben nicht in direkte Berührung kommt; reichliche, bis zur Schwarzfärbung führende Jodaufnahme findet beim Auskrystallisieren aus wss. Lsg. statt. Die entstehenden Krystalle sind inhomogen, weisen zonaren Aufbau auf, da der adsorbierte Stoff nicht die Fähigkeit besitzt, die sich ihm bietende Schicht homogen zu durchdringen. Daraus ergiebt sich folgende Regel: „Bei isomorphen Mischkrystallen schreitet das Wachstum in Schichten von stets gleichbleibender prozentischer Zus. fort, so lange die thermodynamischen unabhängigen Variabeln (Konzentration der flüssigen Phase, Druck, Temperatur) als annähernd konstant betrachtet werden dürfen, nur bei adsorptionsartigen Mischkrystallen kann unter diesen Umständen eine Zonenstruktur zustandekommen". Die beschriebenen ammoniakalischen Kupferalkalisalzkrystalle sind nach alledem nicht als Adsorptionen, sondern als isodimorphe Mischkrystalle zu betrachten. (N. Jahrb. f. Mineral. **1902**. II. 43—62.) Hazard.

O. Lehmann, *Über flüssige Krystalle.* Die flüssigen Krystalle sind keine breiartigen MM. fester Kryställchen, umschlossen von einer öligen, mit der Mutterlauge nicht mischbaren Fl., denn es läſst sich aus ihnen weder durch Filtrieren, noch Umkrystallisieren ein fester Körper abscheiden, auch sind sie leichter beweglich als die bei höherer Temperatur entstehende isotrope Fl. Durch dieselben muſs ein Krystall als anisotroper Körper definiert werden, der molekulare Richtkraft besitzt. Die hierher gehörige flüssig-krystalline Modifikation des p-Azoxyphenetols steht zur gewöhnlichen festen im Verhältnis der Enantiotropie. Bei gelinder Erhitzung verschwinden die Nadeln der letzteren, aber ihre Umrisse bleiben erhalten, und die flüssigen Krystalle löschen ebenso einheitlich aus, wie zuvor die festen. Nur wenn die Umwandlungstemperatur erheblich überschritten wird, entstehen beim Erkalten anders gestaltete, tropfenförmige, flüssige Krystalle. Wird die Adhäsion zwischen dem Azoxyphenetol u. dem Glas durch Öl oder geschmolzenen Zucker beseitigt, so sucht sich das erstere in Tropfen zusammenzuziehen, an denen im polarisierten Licht eine auffallend entgegengesetzte Sektoreneinteilung zu beobachten ist, je nachdem sich der polarisierende Nikol unter oder über dem Präparate befindet. Durch Zucker und noch auffälliger durch Cholesterylbenzoat kehren sich alle auf Enantiomorphie hinweisenden Erscheinungen um. Ebenso in dieser Beziehung verhält sich das p-Azoxyanisol und das Äthylmethylazoxyanisol, während das zwischen 234 und 260° krystallinisch flüssige Kondensationsprod. aus Benzaldehyd und Benzidin das umgekehrte Verhalten aufweist. Letzterem schlieſst sich das zwischen 172 u. 196° krystallinisch flüssige p-Oxäthylbenzaldehyd und über 231° das Kondensationsprod. aus

p-Tolylaldehyd und Benzidin an, alle drei verhalten sich ohne Zuckerzusatz wie die zuerst genannten mit Zucker und umgekehrt. Durch Zusatz von Cholesterylbenzoat verlieren die flüssigen Krystalltropfen die vollkommene Fl., bilden nicht mehr ganz runde Tropfen, zeigen Spuren von Verschiebungselastizität, so dafs es auf diesem Wege möglich erscheint, Übergänge zu starren Krystallen zu erhalten. Aus der Betrachtung der flüssigen Krystalle ergiebt sich, dafs die optischen Eigenschaften weniger durch die Zusammenlagerung der Moleküle, als durch die von Haus aus vorhandene Anisotropie der letzteren bedingt sind. Die Neigung der flüssigen Krystalle, Tropfengestalt anzunehmen, berechtigt nicht zur Aufstellung eines besonderen Krystallsystems für dieselben. Flüssig sind solche Körper, deren Elastizitätsgrenze gleich Null ist, demnach ist das vollkommene Kugeln bildende Azoxyphenetol unzweifelhaft flüssig, während das in seiner Mutterlauge polyedrische Form behaltende ölsaure Ammoniak einen Übergang zu den festen Körpern darstellt. Sind nach TAMMANN solche Körper fest, die bei der Temperaturerhöhung sprungweise zu isotroper Fl. werden, so müfsten die flüssigen Krystalle, obwohl sie keine Verschiebungselastizität besitzen, als fest, die amorphen Körper aber als Fll. bezeichnet werden, dann würden sich „Krystall“ und „fester Körper“ einerseits, „flüssig“ und „amorph“ andererseits decken, wie es auch der OSTWALD'schen Definition entspricht. Danach wäre das Glas, in dem sich das leicht flüssige p-Azoxyphenetol befindet, flüssig, letzteres aber fest. Derartige Konsequenzen veranlassen den Vf., bei seiner aus Obigem hervorgehenden Auffassung des festen Zustandes zu bleiben u. in den Krystallen einfach anisotrope, mit molekularer Richtkraft begabte Körper zu sehen. (Ann. der Physik **2**. 649—705; Verhandl. der deutsch. phys. Ges. **1900**. 72—76; Zwei Vorträge, gehalten im naturw. Verein zu Karlsruhe. 1900; Z. Krystall. **36**. 278—81. Ref. BECKENCAMP.) ETZOLD.

K. Zimányi, *Mineralogische Mitteilungen*. *Cerussit* u. *Pyromorphit* waren von Tarkaicza im Komitate Bihar noch nicht bekannt und fanden sich jetzt daselbst neben Galenit und Limonit im dyadischen Sandstein. Vom Tiefen Stollen zu Rézbánya herrührende *Apophyllite* und *Calcite* wurden krystallographisch untersucht. (Siehe Original.) (Z. Krystall. **36**. 252—57.) ETZOLD.

H. Rösler, *Über Hussakit (Xenotim) und einige andere seltene gesteinsbildende Mineralien*. Vf. hatte Gelegenheit, beim Ausschlämmen von Kaolinerden ein reiches Material seltener accessorischer Gesteinsgemengteile zu sammeln. *Hussakit*, der vollständig frische Xenotim, von letzterem durch einen bis 6% ansteigenden Gehalt an Schwefelsäure verschieden, bildet (entgegen DERBY's Ansicht) in Gesteinen sowohl prismatische wie pyramidale Kryställchen, wurde vom optisch nahe stehenden Zirkon durch die Rk. auf Phosphorsäure, bez. die Heparprobe unterschieden. Er fand sich in den Zersetzungsrückständen einer sehr grofsen Zahl von zweiglimmerigen Graniten, Ganggraniten, Apliten, Syeniten, Felsit- und Quarzporphyren, sowie Kaolinsandsteinen, ist also neben Zirkon oder diesen ersetzend ein häufiger accessorischer Gemengteil. — *Dumortierit* wurde in zweiglimmerigem Granit und im Kaolinsandstein nachgewiesen. — *Anatas* in Tafelform fand sich in verschiedenen Zweiglimmergraniten, Granititen, Apliten, Quarz- und Felsitporphyren, Felsitpechstein, Kaolinsandstein u. -thon, scheint aber sekundärer Natur zu sein, da er stets in umgewandelten Gesteinspartien auftrat. — *Chrysoberyll*, bisher gesteinsbildend nur aus Pegmatiten bekannt, wurde hauptsächlich durch seine charakteristischen optischen Eigenschaften in Zweiglimmergraniten, Apliten, Syeniten, Kaolinsandsteinen u. -thonen erkannt. — *Monazit* wurde in fast stets gerundeten Körnern in gleichartigen Gesteinen häufig nachgewiesen, dagegen waren unregelmäfsige Körnchen von *Staurolith* nur spärlich in Aplit, Kaolinsandstein und -thon erkennbar. — *Andalusit*, wohl aus aufgelösten

Kontaktgesteinsbröckchen stammend, wurde in frischem Zweiglimmergranit, in Kaolinerde von solchem und in Kaolinthon beobachtet. (Z. Krystall. **36**. 258—67.)
ETZOLD.

G. Steiger, *Vorläufige Mitteilung über Silberchabasit und Silberanalcim.* Die Verss., das Alkali in Silikaten durch Ag zu ersetzen, gelangen bis jetzt bei Chabasit u. Analcim. So enthielt der Chabasit nach vierstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr mit der fünffachen Silbernitratmenge 25,06°/₀ Ag_2O, während nach mehrstündigem Kochen mit 10°/₀ig. Ag-Nitrat in offener Schale das Residuum 17,20°/₀ Ag_2O ergab, so daſs das Ammonium sich thatsächlich als ersetzbar erweist. Mit Analcim wurden folgende Verss. gemacht: 1. Natürlicher Analcim 4 Stdn. im offenen Rohr mit trockenem Ag-Nitrat auf 400° C. erhitzt. — 2. Derselbe im geschlossenen Rohr mit trockenem Ag-Nitrat 4 Stdn. auf 250° erhitzt. — 3. Ammoniumanalcim nach 2. behandelt. Das ausgewaschene und getrocknete Pulver sah in jedem Falle aus wie das ursprüngliche Mineral. Die theoretische Verb. $AgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ hat die Zusammensetzung 4.

	SiO_2	Al_2O_3	Ag_2O	Na_2O	H_2O	NH_3	Summe
1.	41,31	16,44	37,45	0,85	4,29	—	100,34
2.	40,08	16,29	36,91	0,81	5,86	—	99,95
3.	42,69	18,22	32,01	0,68	6,08	0,69	100,37
4.	39,35	16,72	38,03	—	5,90	—	100,00.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **14**. 31—32. Chem. Laboratory. U. St. Geological Survey.)
ETZOLD.

Analytische Chemie.

Paul Hasse, *Zur Berechnung des spezifischen Gewichtes von Mischungen.* Vf. führt aus, wie man unter Berücksichtigung der von ihm früher (S. 663) dargelegten Prinzipien den Zuckergehalt eines zur Vergärung gebrachten zuckerhaltigen Urins durch Beobachtung der Änderung seiner D. berechnen kann: ist *s* die auf 4 Dezimalen bestimmte D. des Urins von der Gärung, *t* die D. nach der Gärung u. nach Austreibung der CO_2, so berechnet sich der Zuckergehalt *x* nach der Formel: $x = 214 \cdot \frac{s-t}{s}$. (Apoth.-Ztg. **17**. 573. 20/8. Berlin.)
HEMLE.

A. Wangerin und **D. Vorländer**, *Titration des im Wasser gelösten Sauerstoffs mit Indigo und Hydrosulfitlösung.* Bei dem von SCHÜTZENBERGER u. RISLER (Bull. Soc. Chim. Paris **19**. 152; **20**. 145) angegebenen Verf. zur Bestimmung des im W. gelösten *Sauerstoffs* wird derselbe auf Indigweiſssulfosäure übertragen und die dadurch gebläute Fl. mit einer Hydrosulfitlsg. von bekanntem Wirkungswert zurücktitriert; die Titration wird im Wasserstoffstrome bei 45—50° in alkal. Lsg. ausgeführt.

Die Vff. haben nun festgestellt, daſs man, wenn die Titration in saurer Lsg. bei Zimmertemperatur ausgeführt wird, die Hälfte desjenigen Wertes erhält, welcher sich durch die Titration nach SCHÜTZENBERGER, sowie auch aus dem Absorptionskoeffizienten ergiebt. Die Hälfte des Sauerstoffs ist also bei der Titration in saurer Lsg. inaktiv geworden. Wie die Vff. nachgewiesen haben, ist dieses auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Oxydation von Indigweiſssulfosäure in saurer Lsg. zurückzuführen. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daſs das Wasserstoffsuperoxyd auf die Titration von Indigo und sulfiertem Indigo in saurer Lsg. ohne Einfluſs ist.

Auf Grund dieser Ergebnisse läſst sich die SCHÜTZENBERGER'sche Methode bedeutend vereinfachen. Man benutzt zur Titration: 1. eine 0,1°/₀ige Lsg. von reinem

Indigo, 2. eine Hydrosulfitlsg. von bekanntem Wirkungswert. Die Herstellung dieser Lsg. erfolgt in der kürzlich (Z. f. Farben- und Textilchemie 1. 281) angegebenen Weise. Zur Ermittelung des in W. gelösten Sauerstoffs titriert man im Leuchtgasstrome ein abgemessenes Volum 0,1%ig. schwefelsaurer Indigotyplsg. mittels Hydrosulfitlsg. bis zur Entfärbung; alsdann giebt man 100 oder 200 ccm des zu untersuchenden W. mittels einer Pipette hinzu und entfärbt die dadurch gebläute Lsg. durch abermaligen Zusatz von Hydrosulfit. (Z. f. Farben- und Textilchemie 1. 439 bis 442. 15/8. Halle. Univ.-Lab.) PRAGER.

A. G. Woodman, *Die Wichtigkeit der Phosphate in natürlichen Wässern.* Der Phosphatgehalt eines W. ist bisher bei der Beurteilung als unwesentlich angesehen worden, er wird auch nur selten ermittelt, da die gebräuchlichen Methoden unbequem und unzuverlässig sind. Vf. hat nach der von WOODMAN und CAYVAN (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 96; C. **1901**. I. 1015, daselbst ist Z. 24 von oben statt 5 ccm 50 ccm zu lesen) beschriebenen Methode zur kolorimetrischen Bestimmung der P_2O_5 im W. den Phosphatgehalt einer gröfseren Anzahl Wässer verschiedener Herkunft bestimmt. Aus den Bestimmungen ergiebt sich, dafs der Gehalt an Phosphaten im W. sehr verschieden sein kann, denn es wurden in reinen Wässern 0—0,27 Tle., in Wässern von zweifelhafter Reinheit 0,026—0,3 Tle. und in sicher verunreinigten 0,13 bis 1,3 Teile P_2O_5 auf 100000 Teilen gefunden; indessen scheint er in gewisser Beziehung zur An- oder Abwesenheit organischer Verunreinigungen zu stehen. Ist ein beträchtlicher Gehalt an P_2O_5 nun auch kein sicheres Zeichen für eine stattgefundene Verunreinigung, wie z. B. die Menge der Chloride und Nitrate, so liefert doch die Bestimmung der P_2O_5 einen weiteren Anhaltspunkt für die Beurteilung eines untersuchten W. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 735—43. August. [14/4.] Massachusetts Institute of Technology. Boston. Mass.) ALEXANDER.

F. Leperre, *Zwei interessante Wasseranalysen.* Ein frisch hergestellter Röhrenbrunnen mit einem eisernen Rohr von 53 m Tiefe und 10 m Wasserstand unter Bodenfläche zeigte die auffällige Erscheinung, dafs das jeweilig zuerst ablaufende W. stark nach KW-stoffen roch u. durch Eisenausscheidung stark getrübt war, während schon nach 10 Minuten langem Pumpen das W. klar und geruchlos ablief und nur Spuren Eisen enthielt. Die Zus. des W. ändert sich nur insofern, als die temporäre Härte um 4° stieg, der Permanganatverbrauch von 10,74 mg auf 3,79 mg pro Liter fiel. Ein blankes Stahlblech oxydiert sich in diesem W. sehr stark, ohne aber die Entw. eines Geruches erkennen zu lassen. Vf. beobachtet den Brunnen noch weiter.

Ein 11 m tiefer Brunnen aus der Südstadt von Gent hatte 180° Härte und im Liter 3,15 g Abdampfrückstand, 2,55 g Glührückstand, 0,097 g Chlor, 0,71 g CaO, 0,095 g MgO, 0,243 g Fe_2O_3, 0,041 SiO_2 + Al_2O_3 und 1,445 g SO_3. Dieses W. enthält pro Liter freie S. = 7 ccm normal. Ein 100 m abliegender Brunnen hatte eine 8 ccm normal entsprechende Menge freier S. (Bulletin de l'Association belge des Chimistes **16**. 253—56. August [5/6.*] Gent.) WOY.

Samuel Rideal, *Untersuchung von Wasser von typhusinfizierten Brunnen.* Dem Vf. waren zwei Brunnenwässer übergeben worden, welche er beide als ungeeignet zu Trinkzwecken erklärt hatte. Bald darauf kam die Nachricht, dafs im Hause, zu welchem die beiden Brunnen gehörten, ein Typhusfall vorgekommen sei. In einer der Proben, anscheinend sogar der besser beschaffenen, konnte Vf. den Bacillus coli und Bacillus typhosus nachweisen, während dieser Nachweis im zweiten W. nicht gelang. (The Analyst **27**. 245—47. August [4/6.*].) WOY.

C. Glücksmann, *Zur Theorie der mafsanalytischen Indikatoren.* Mit grofser Heftigkeit bekämpft der Vf. die von OSTWALD, GLASER, KÜSTER und PAUL ge-

gebenen physikalisch-chemischen Erklärungen der Wirkungsweise der Indikatoren. „Die hydrolytischen Rkk. sagen dem Chemiker viel mehr zu und erregen weniger seinen Widerwillen.“ „Die Theorie der Indikatoren ist die genaue Kenntnis der Zusammensetzung jedes Stoffes, der die Farbe veranlaſst.“ Die Ursache der Farbenumschläge sind tautomere Erscheinungen. Es ist nicht recht ersichtlich, woraus der Vf. diese genaue Kenntnis schöpft. Zum Schluſs wirft der Vf. die Frage auf und verneint sie, ob überhaupt eine Theorie der Indikatoren nötig ist. Weil die analytische Chemie eine empirische Wissenschaft sei, sei die Theorie nicht befähigt, der Analytik die wissenschaftlichen Grundlagen zu bieten. Ein Eingehen auf die einzelnen Behauptungen des Vf.'s über die verschiedenen Indikatoren erübrigt sich demnach. (Z. Österr. Apoth.-V. **40**. 817—20. 841—44. 865—72. 893—98. 913—17. 937—41. 19/7. 26/7. 2/8. 9/8. 16/8. 23/8.) BODLÄNDER.

Yasujuro Nikaido, *Eine volumetrische Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure in löslichen Sulfaten.* Die Methode beruht auf den Rkk.:

1. $K_2SO_4 + Pb(NO_3)_2 = PbSO_4 + 2KNO_3$;
2. $2KJ + Pb(NO_3)_2 = PbJ_2 + 2KNO_3$.

Vf. fand, daſs unter geeigneten Bedingungen Bleisalze mit Jodiden bei Ggw. von Sulfaten nicht reagieren, bevor alle H_2SO_4 als $PbSO_4$ gefällt ist. KJ kann deshalb als Indikator der Endrk. zwischen Pb und H_2SO_4 benutzt werden. Wird eine Lsg. vom K_2SO_4 mit einer $^1/_{10}$-n. Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ titriert, so wird die Lsg. durch B. von PbJ_2 gelb gefärbt. Solange noch H_2SO_4 in der Lsg. vorhanden ist, wird PbJ_2 sofort zersetzt, und die Färbung bleibt erst bestehen, wenn die Fällung als $PbSO_4$ vollständig ist. Da $PbSO_4$ in reinem W. etwas l. ist, muſs die Titration in alkoholhaltigen Lsgg. vorgenommen werden. Die Methode ist auf alle l. Sulfate anwendbar unter Beachtung folgender Gesichtspunkte: 1. Die Lsg. des Sulfats muſs bei Anwendung von $^1/_2$-n. Bleinitratlsg. 50—60% A. enthalten. 2. HNO_3, HCl, Natriumacetat und Substanzen, die mit Pb unl. Verbb. geben, dürfen nicht zugegen sein. 3. Bei gefärbten Sulfaten muſs die färbende Basis ausgefällt werden (Cu durch Zn oder Al, Fe durch KOH). 4. Bei den Sulfaten der Schwermetalle, wie Ferrosulfat, Ferroammoniumsulfat, Zinksulfat etc. müssen zur Vermeidung der B. basischer Sulfate einige Tropfen Essigsäure hinzugefügt werden. 5. Die Titrationen müssen mit kleinen Volumen kalter Lsgg. ausgeführt werden unter Anwendung von 0,2 g KJ für je 25 ccm der Lsg. — Die Umkehrung der Methode kann zur Bestimmung von Pb in löslichen Bleiverbb. benutzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 774—78. August 1902. [12/9. 1901.].) ALEXANDER.

Jos. Cézar, *Zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des Ammoniakphosphormolybdats.* Die ersten diesbezüglichen Verss. rühren von ROSE her, sind dann von HUNDESHAGEN (Z. anal. Ch. **28**. 141) eingehend aufgenommen worden. Bemerkenswert sind die Arbeiten von VILLIERS und BORG (C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 988; C. **93**. I. 1091), PEMPERTON (Pharm. Journ. **1894**; C. **94**. I. 927) u. von NYSSENS (Bull. Assoc. belge des chim. **14**), welcher die k. Fällung nach WARSAGE (Bull. Assoc. belge des chim. **13**) benutzte. Vf. hat die Arbeitsweise von NYSSENS nachgeprüft. Diese liefert recht gute Resultate. Man muſs in 150—200 ccm Fl. und mit nur geringem Überschuſs von $^1/_2$ n. NaOH titrieren, um NH_3-Verluste zu vermeiden. Die Fällung des gelben Nd. ist auch in der Kälte, d. h. bei 15—25° C. eine vollständige. Vf. hat den Nd. durch ein Glasrohr mit Asbestfilterschicht filtriert und unter allmählicher Temperaturerhöhung bei 170—180° getrocknet. Zeigt der Nd. eine Verfärbung, so giebt man auf die Wand des Rohres einen Tropfen konz. Salpetersäure, ohne den Nd. zu berühren, und trocknet nochmals, worauf der Nd. alsbald rein gelb wird. Dieser getrocknete Nd. hat 3,789% P_2O_5. Bei der Titration

gaben die getrockneten Ndd., wie die sofort feucht aufgelösten, dieselben Zahlen. 100 g des Nd. brauchen 49,46 g NaOH zur Neutralisierung, so daſs 1 g P_2O_5 = 13,05 g NaOH verbraucht. Durch l. Kieselsäure wird die Zus. des Nd. etwas beeinfluſst, so daſs er 3,84 % P_2O_5 enthält. Vf. verspricht der titrimetrischen Bestimmungsmethode eine groſse Zukunft. (Bulletin de l'Association belge des Chimistes **16**. 247—53. August [1/6.] Gembloux.) Woy.

W. R. Lang und **C. M. Carson**, *Löslichkeit der Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns.* Zur Ergänzung ihrer früheren Unterss. (S. 231) haben Vff. die Löslichkeit der Sulfide des As, Sb und Sn in Salzsäure bestimmt. As_2S_3 kann, ohne daſs Lsg. eintritt, mit HCl (D. 1,16) auch in der Wärme behandelt werden, wenn das Gemisch mit H_2S gesättigt erhalten wird. Sb_2S_3 ist auch in vollkommen mit H_2S gesättigter Lsg. in einem Gemisch aus 50 Teilen W. und 18 Teilen HCl (D. 1,16) l., SnS in noch stärker verd. HCl. Zur Trennung des As_2S_3 von Sb_2S_3 und SnS wird das Gemisch mit HCl (D. 1,16), die nicht stärker als mit $^1/_3$ Volum W. verd. ist, behandelt, und dann mit H_2S gesättigt. Das ungelöst bleibende As_2S_3 wird ausgewaschen mit gleich konz., oder stärkerer HCl, die vorher mit H_2S gesättigt worden ist. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 1018. 15/8.) Alexander.

F. R. Dudderidge u. **J. S. Hill**, *Titrimetrische Bestimmung von Natriumphosphat und Natriumarseniat.* Titriert man H_3PO_4 mit Alkali bei Ggw. von Methylorange als Indikator, so findet Farbenumschlag schon statt, wenn ein H-Atom der S. abgesättigt ist; bei Verwendung von Phenolphtaleïn tritt neutrale Rk. erst nach Ersatz zweier H-Atome ein. Das offizinelle Dinatriumphosphat ist also neutral gegen Phenolphtaleïn, es reagiert aber alkalisch gegen Methylorange; seine Basicität läſst sich daher, und zwar mit befriedigender Genauigkeit, durch Titration mit H_2SO_4 bei Ggw. von Methylorange ermitteln. Das gleiche Verf. läſst sich auch auf Natriumarseniat anwenden. (British Pharm. Conference. Dundee. August; Pharm. Journ. [4] **15**. 138. 16/8.) Helle.

R. Biewend, *Über den Kadmiumgehalt der Zinkerze, insbesondere der oberschlesischen, das Verhalten kadmiumhaltiger Zinklegierungen vor dem Lötrohre und die Nachweisung des Kadmiums und des Zinks auf trockenem Wege.* Kadmium tritt nur im Greenockit selbständig als CdS auf, ist aber ein fast regelmäſsiger Begleiter des Zinks im Galmei. Entgegen Angaben, daſs Kadmium bis zu 6 % vorkomme, hat Vf. als höchsten analytisch belegten Kadmiumgehalt 3,4 % in einer Blende von Eaton in Nordamerika auffinden können. Jensch giebt als Höchstgehalt 0,46 % in einer finnischen Blende an, während der Durchschnittsgehalt oberschlesischer Erze nur 0,102 % ist, das reichste dortige Erz aber nur 0,306 % Cd hatte. Doch hat Vf. in einer Zinkspatkruste 4,30 % Cd gefunden, während die darunter befindliche Blende nur 0,045 % Cd hatte. Die geröstete oberschlesische Blende hat einen Cd-Gehalt von durchschnittlich 0,037 %.

Als einzige Rk. auf Kadmium auf trockenem Wege ist bisher der rotbraun bis orangefarbige Beschlag beim reduzierenden Erhitzen der Proben auf Kohlen bekannt. Daneben findet sich in der Regel die Angabe, daſs die Kohle von der äuſsersten Grenze des Beschlages ab, bisweilen bunt pfauenschweifig angelaufen erscheine. Diesen Beschlag erhält man auch, wenn die Kadmiummenge zur Erzeugung des Oxydbeschlages nicht mehr ausreicht. Bei gröſseren Kadmiummengen bildet dieser selbe Anlaufbeschlag stets den Vorläufer des braunen Oxydbeschlages. Er besteht aus einem mattschwarzen, ruſsähnlichen Ringe, der nach auſsen ins Kupferrötliche bis Messinggelbe übergeht. Das charakteristische an ihm ist aber ein prächtig tiefblau bis violett schillernder Saum, der sich an die Innenseite des ruſsfarbigen Ringes anlegt. Diese Farben treten erst während der Abkühlung deutlich hervor. Drei Proben

Messing, für welche man den Kadmiumgehalt auf etwa 0,002 % annehmen kann, lieferte diesen Anlaufbeschlag noch in vollkommenster Deutlichkeit. Vf. beobachtete, daſs nur ein Teil des Kadmiums leicht flüchtig ist, während stets ein Rest des Oxyds von der Probe auſserordentlich festgehalten, während ein anderer Teil von mittlerer Flüchtigkeit sich zusammen mit dem Zink verflüchtigt und mit dem Zinkoxyd in der Nähe der Probe wieder niedergeschlagen wird.

Sehr empfindlich und charakteristisch ist die vom Vf. gefundene Eigenschaft des metallischen Kadmiums u. der Kadmiumlegierungen, beim Erhitzen in der einseitig geschlossenen Glasröhre ein silberweiſses Kadmiumdestillat zu liefern, wobei dieser Metallspiegel durch das ihn stets begleitende Sublimat von braunem, in der Hitze dunkelgrauem Kadmiumoxyd zu den charakteristischen Beschlägen gehört, die sich in der Glasröhre erzeugen lassen. Kadmiumhaltigen Zinkerzen fügt man zur Reduktion etwas Kaliumoxalat zu, an dessen Stelle bei Galmei Spateisenstein noch besser wirkt. Von den leichter flüchtigen Sublimaten und Destillaten läſst sich dasjenige des Kadmiums durch Glühen bei Luftzutritt trennen, wobei erstere sich verflüchtigen, letzteres in das schwer flüchtige Kadmiumoxyd verwandelt wird.

Aluminium wirkt auch auf Zinkerze kräftig reduzierend ein, und man erhält im Glühröhrchen Zinkbeschläge, welche sich durch ihr Gelbwerden beim Erhitzen kenntlich machen. Der Kadmiumspiegel pflegt sich weiter oben niederzuschlagen und dadurch auch neben Zink kenntlich zu bleiben. Die Glasröhre muſs völlig rein, namentlich frei von Feuchtigkeit sein. Vf. überschüttet auch die Probe mit staubfreier, gekörnter, frisch ausgeglühter Holzkohle als Reduktionsmittel. Wichtig ist ein möglichst starkes und gleichmäſsiges Erhitzen. Von Legierungen sollte man nicht über 0,5 g (excl. Zuschläge) anwenden, von anderem Probegut höchstens 0,1 g. Die Röhre soll nicht über 0,4 ccm weit sein. Die Anwendung verengter Röhren ist ein wichtiges Mittel zur Steigerung derartiger Rkk. Hat man einen feinen metallischen Kadmiumbeschlag, der zur Umwandlung in das braune Oxyd nicht genügt, so bringt man ein einziges Körnchen Schwefelblumen in die Glasröhre und erhitzt das Probegut nochmals vermitts des Lötrohres schwach. Durch die Schwefeldämpfe verwandelt sich das Kadmiumsublimat, mag es aus Metall, Oxydul oder Oxyd bestehen, sofort in heiſs leuchtend zinnoberrotes, kalt orange bis citronengelbes Sulfid.

Der geringste in Erzen nachweisbare Gehalt beträgt nach Vf.'s Verss. 0,001 %, die geringste nachzuweisende Kadmiummenge 0,00025 mg. In Legierungen, von denen erheblich gröſsere Mengen zur Probe genommen werden können, beträgt der geringste nachzuweisende Gehalt 0,0005—0,0001 %. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **61**. 401—3. 413—16. 425—28. 8/8. 15/8. 22/8. Bergakademie zu Clausthal.) Woy.

L. L. de Koninck und **M. Grandry**, *Die Bestimmung des Zinks nach dem Cohn'schen Verfahren*. Die neue, von Cohn (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3502; C. **1901**. II. 1279) ausgearbeitete Bestimmungsweise des Zinks beruht auf seiner Ausfällung als $ZnHg(CNS)_4$ durch einen Überschuſs von Kalium- oder Ammonquecksilberrhodanid und Zurücktitrieren des Rhodankaliumüberschusses durch Silbernitrat nach Volhard. Statt des Quecksilberdoppelsalzes sollen sich nach Cohn auch die Lsg. von Sublimat und Rhodankalium, $HgCl + 4KCNS$, verwenden lassen, was jedoch nach den Erfahrungen der Vff. nicht der Fall ist, und wovon abgeraten wird. Vff. haben die Brauchbarkeit der Methode nachgeprüft unter Verwendung einer Lsg. von Kaliumzinksulfat, $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ als Normallsg. Das Reagens bereiten sie durch Lösen von Quecksilberrhodanid in der konz. Lsg. von Rhodankalium im Verhältnis $Hg(CNS)_2 + 2KCNS$ u. Verdünnen. Die Titerstellung geschieht durch Zugabe von Silbernitrat im Überschuſs u. Rücktitration nach Volhard durch Rhodankalium mit sehr gutem Umschlage.

Sowohl bei der reinen Zinklsg., wie nach Zusatz von Schwefelsäure und der

Sulfate von Al, Fe (Oxydul und Oxyd) Mn, Ca, Mg gab die Methode sehr gute und genaue Resultate. Chloride sind selbstverständlich auszuschließen. Der Grad der Verdünnung ist ohne Einfluß. Von Zinkblende löst man z. B. 2,5 g in Königsw., raucht mit Schwefelsäure ab, fällt durch H_2S, filtriert, füllt auf 300 ccm u. titriert 200 ccm, ohne Eisen und Mangan beseitigen zu brauchen. Zwei Proben Blende gaben nach SCHAFFNER 42,88 und 54,21 % Zn, nach COHN 42,81 und 54,10 % Zn. (Bulletin de l'Association belge des Chimistes **16**. 234—39. Juni [19/6.*] Liège.) WOY.

R. C. Cowley u. J. P. Catford, *Die titrimetrische Bestimmung von Bleisalzen.* Die bisher bekannt gegebenen Verff. zur titrimetrischen Bestimmung der Bleisalze sind weniger genau als die gewichtsanalytischen, zudem läßt sich bei direkter Titration mit Schwefel- oder Oxalsäure die Endrk. sehr schlecht erkennen. Dagegen ist nach den Angaben der Vff. die Titration des gefällten Pb-Oxalats mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 eine einfache Operation, die befriedigende Resultate giebt, wenn man sich genau an die in der Arbeit gegebenen Vorschriften hält. (British Pharm. Conference. Dundee. August; Pharm. Journ. [4] **15**. 149—50. 16/8.) HELLE.

H. A. Guess, *Notizen über die Bestimmung von Kupfer durch Kaliumpermanganat.* In den letzten Jahren ist wiederholt Alkalithiocyanat als Fällungsmittel bei Kupferbestimmungen empfohlen worden. Diese Methode hat in der Technik bisher wenig Verwendung gefunden, wahrscheinlich, weil das dabei notwendige Asbestfilter Unbequemlichkeiten verursacht. Vf. empfiehlt die folgende Modifikation. Je nach Art des Materials werden 1—5 g der Probe mit einem Gemisch von HNO_3 und HCl und einigen Tropfen H_2SO_4 digeriert. Die überschüssige S. wird abgedunstet, die saure Lsg. verdünnt, filtriert und der Rückstand auf dem Filter gut ausgewaschen. Das Filtrat wird mit NH_3 neutralisiert und mit einigen Tropfen HCl wieder angesäuert. Dann wird die Cuprisalzlsg. durch überschüssiges Natriumsulfit reduziert u. durch einen geringen Überschuß von Kalium- oder Ammoniumthiocyanat gefällt. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt und der Nd. erst durch Dekantieren u. dann auf einem extrahierten Filter mit h. W. ausgewaschen. Darauf wird durch das den Nd. enthaltende Filter in das zur Fällung benutzte Gefäß siedende, 10%ige NaOH fließen gelassen, indem der Trichter wiederholt mit der Lauge vollkommen angefüllt wird. Dadurch wird das CuCNS in CuOH, das auf dem Filter verbleibt, u. NaCNS zersetzt. Das NaCNS enthaltende Filtrat wird mit H_2SO_4 stark angesäuert u. noch heiß mit $KMnO_4$ titriert. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$10HCNS + 12KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 12MnSO_4 + 10HCN + 8H_2O.$$

Der Faktor für Cu ist 0,1892 vom Eisenwerte der Permanganatlsg. Die geringe Löslichkeit des Cuprothiocyanats erhöht diesen Faktor auf ca. 0,192. Der Fehler kann dadurch eliminiert werden, daß die Permanganatlsg. gegen reines Cu unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen eingestellt wird. Die Methode bietet besonders bei kupferarmen Erzen Vorteile vor der Jodid- oder Cyanidmethode. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 708—11. August. [25/4.] Lab. of the Silver Lake Mines. Silverton. Colo.) ALEXANDER.

R. Racine, *Etwas über Honiguntersuchung und Honigverfälschung.* Die Unters. von Honig auf Verfälschung gehört mit zu den undankbarsten, welche an den Nahrungsmittelchemiker herantreten. Der Honig als Naturprod. ist zu verschiedenartig nach Herkunft und Zus., als daß auf Grund der analytisch ermittelten Werte der Nachweis der Verfälschung mit aller Sicherheit zu erbringen wäre. Für die Frage nach der Reinheit eines Honigs ist nach Vf.'s Überzeugung in erster Linie das Verhältnis des Gesamtzuckers zum organischen Nichtzucker von Bedeutung, daneben dann die Menge der Mineralstoffe. Wie an den mitgeteilten 39 Honiganalysen

demonstriert wird, betrug die Menge des organischen Nichtzuckers 3,92—16,22 °/₀, bei gemischten oder verfälschten Honigen ist sie 0,02—2,94 °/₀, je nach der Menge des vorhandenen echten Honigs. Echte Honige haben sehr selten unter 0,30 °/₀ Mineralbestandteile ausgenommen sehr heller, bezw. Frühlingsblütenhonig. Bei einer Probe drehte der Honig nach der Inversion schwach rechts, während er vorher schwach linksdrehend war. Eine Erklärung dieses übrigens mehrfach kontrollierten Verhaltens fehlt. Sowohl die reinen, als auch die verfälschten Honige drehen meist links, eine schwache Rechtsdrehung wurde einige Male bei unzweifelhaft echten Proben beobachtet. Diese Rechtsdrehung blieb auch nach der Inversion bestehen, dagegen drehten die Lsgg. links, nachdem die stark rechtsdrehenden Dextrine nach König u. Karsch entfernt worden waren, es handelt sich bei diesen Proben demnach um Koniferen-, bezw. Heidehonig. Eine schwache Rechtsdrehung ist unter den heutigen Verhältnissen geradezu ein Beweis für die Echtheit eines Honigs, falls Saccharose nicht vorhanden ist. Die D. der Houiglsg. 1 + 2 genügt nicht, um einen Wasserzusatz zu erweisen. Proben mit weniger als 25 °/₀ W. bleiben unter D. 1,1.

Stärkesirup wird kaum noch zur Fälschung benutzt, dagegen sehr stark Invertzucker. Zur Erzielung der richtigen Farbe dient meist ein gelber Azofarbstoff, der mit Mineralsäure rosarot wird und direkt oder aus saurer Lsg. durch Wolle ausfärbbar ist. Dieser Farbstoff kann oft die stattgehabte Fälschung verraten. Vf. spricht sich für die obligatorische Färbung aller als Kunsthonig in den Handel kommenden Fabrikate mit einem derartigen Farbstoffe aus, wogegen die reelle Honigsurrogatindustrie kaum etwas einwenden wird, da schon jetzt ein grofser Teil ihrer Prodd. so gefärbt verkauft wird. (Z. öffent. Ch. 8. 281—86. 15/8. [19/6.] Gelsenkirchen.)
Woy.

G. D. Macdougald, *Neuer Apparat zur Milchanalyse.* Der vom Vf. nach vielen vergeblichen Verss. konstruierte App. soll es dem Analytiker ermöglichen, genaue Resultate schneller u. mit weniger Aufwand zu erhalten, als das nach den üblichen Methoden bisher möglich gewesen ist. Der App. ist freilich etwas kompliziert und auch kostspielig; nach den Angaben des Vf.'s erzielt man aber mit ihm nach dem Adams- u. Werner-Schmidt'schen Verf. sehr gute Resultate. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen, das auch eine Abbildung des App. bringt (British Pharm. Conference. Dundee. August; Pharm. Journ. [4] **15**. 143—44. 16/8.)
Hellr.

F. Bordas und **Sig. de Raczkowski**, *Über den Einflufs der Abrahmung auf die Verteilung der Hauptbestandteile der Milch.* Um festzustellen, in welcher Weise sich die verschiedenen Bestandteile der Milch bei der Abrahmung verteilen, haben die Vff. eine Reihe von Milchproben durch Zentrifugieren entrahmt und sowohl die entrahmte Milch, wie auch den gewonnenen Rahm u. die der betreffenden Operation unterworfene Milchprobe analysiert. Es ergab sich, dafs beim Abrahmen auf 98 °/₀ 69 °/₀ des in der Milch enthaltenen Lecithins aus derselben entfernt werden; aus einer Milch, die auf 30—40 °/₀ abgerahmt ist, wie es nicht selten im Handel vorkommt, werden also durch die Abrahmung gleichzeitig mit der Fettsubstanz 20 bis 30 °/₀ Lecithin beseitigt. Diese Feststellung erklärt die grofse Sterblichkeit an Magen- und Darmkrankheiten, welche man in den Städten antrifft, die den Verkauf von abgerahmter Milch dulden; sie erklärt auch die verschiedentlich beobachteten Erkrankungen kleiner Kinder, die ausschliefslich mit sterilisierter Milch ernährt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 354—55. 18/8.*) Hahnle.

G. Quesneville, *Chemische Analyse und physikalische Konstanten der Milch.* Vf. hat Mon. scient. **1884**. 531 Beiträge zur Unters. und Beurteilung von Milch geliefert und gezeigt, dafs bei normaler Milch ganz bestimmte Beziehungen zwischen den einzelnen Bestandteilen und Eigenschaften bestehen. Diese Beziehungen z. B.

zwischen D., Fett u. Trockensubstanz oder Fett, Trockensubstanz u. Serumdichte hat Vf. in Tabellen dargestellt. Durch Vergleich der bei einer Probe analytisch festgestellten Zahlen mit den Angaben dieser Tabellen kann man sofort ersehen, ob die Zahlen unter sich im Einklang stehen. Jede Abweichung macht die Milch verdächtig. Um nun zu erweisen, wie nötig eine derartige Kontrolle der üblichen Analyse ist, hat Vf. verschiedene Milchkompositionen dem Pariser städtischen Laboratorium übergeben, welches keine der vorgenommenen Operationen erkannte, sondern die Milchproben für normale Marktmilch erklärte, trotzdem sie Zusätze von Schmalz, Traubenzucker, Hühnereiweiſs etc. erhalten hatten. An 5 derartigen Analysen erweist Vf., wie bei Zuhilfenahme seiner Tabellen die stattgehabten Zusätze sich sofort verraten hätten, ebenso wie Wässerung oder teilweise Entrahmung kenntlich werden.

Zur Unters. der Milch bedient sich Vf. eines besonderen Ganges. Er stellt sich zunächst das „Laktoserum" dar, indem er 500 ccm Milch bei genau 15° C. abmiſst und 8 ccm einer Fl. von genau der D. 1,000 zugiebt. Letztere wird durch Vermischen von 32 ccm einer Seifensiederlauge der D^{15}. 1,34 und 228 ccm Ammoniak der D^{15}. 0,93 erhalten. Die Milch wird nunmehr in einem Wasserbade auf genau 40° gebracht und dann in einen 600 ccm fassenden Scheidetrichter gegossen. Das Fett scheidet sich in 2—3 Stunden ab, und man läſst das Laktoserum ab. Zur Gewinnung des Milchfettes giebt Vf. nunmehr in den Scheidetrichter 250 ccm roher Salzsäure, schüttelt, giebt dann noch 120 ccm Salzsäure zu, läſst nach 2—3 Stunden die S. ab, spült das Fett durch h. W. in eine Schale über, wäscht nochmals mit h. W. nach, läſst den Fettkuchen erstarren, filtriert durch ein Filter, breitet den Fettkuchen mit einem Spatel auf einem halben Filter aus, als ob man eine Butterschnitte schmieren wollte, wischt den Spatel am Filter ab und stellt die Schale samt Filter und halbem Filter 24 Stunden lang in einen GAY-LUSSAC'schen Trockenschrank ein. Filter und Papier hatte man zuvor die gleiche Zeit im App. getrocknet und samt der Schale tariert. Zum ermittelten Fettgehalt addiert man pro Liter Milch 1,10 g Fett, und zwar 0,50 g für Fettverlust durch Verseifung im Laktoserum, 0,6 g für Verlust beim Ablassen mit der S. Zur Bestimmung der D. der Milch und des Laktoserums bedient sich Vf. zweier Spindeln, welche von DÉMICHEL konstruiert sind. Die Skalen 1,025—1,035 und 1,030—1,040 sind 8 cm lang.

Zur Beurteilung der Milch sind noch nötig Feststellung der Trockensubstanz der Milch und des Laktoserums durch Eintrocknen von je 10 ccm im GAY-LUSSAC'schen Trockenschrank bei 95° und das Vol. des Milchfettes. Letzteres erhält man sehr einfach, indem das Laktoserum in einen 500 ccm-Kolben abgelassen wird, und man die Menge W. miſst, die zur Auffüllung zur Marke nötig ist, excl. der 8 ccm Lauge, welche anfangs zugelassen worden waren. Vf. giebt Tabellen, in denen diese Zahlen wiederum in Beziehung gebracht sind. Jede Abweichung macht die Milch verdächtig und zeigt je nachdem die Art der Fälschung an, Wässerung, Entrahmunng, Kombinationsfälschungen und Ersatz des Milchfettes durch Fettemulsionen. (Mon. scient. [4] 16. 561—81. August.) WOY.

H. Svoboda, *Über die Echtheit und Qualität der Klagenfurter „Kochbutter"*. Vf. berichtet über Unterss. zahlreicher Kochbutterproben, deren Qualität vielfach eine sehr schlechte zu nennen war. Die Proben wurden auf Geruch, W., REICHERT-MEISSL'sche Zahl, Säuregrad in der Butter und im filtrierten Butterfett und auf Ranzidität geprüft. Die Ergebnisse werden tabellarisch wiedergegeben u. eingehend besprochen, namentlich erörtert Vf. die Beziehungen der beobachteten Acidität zur Ranzigkeit und die aus dem Säuregrad der Butter und des Butterfettes berechnete Acidität des Nichtfettes, die als Milchsäure auf 100 ccm Buttermilch berechnet zwischen 0,0171—0,4914 g (im Mittel 0,1075 g) schwankte.

Des weiteren wurde eine Reihe von *Margarine*proben untersucht, die im allge-

meinen von guter Qualität waren. Die bei den meisten Proben beobachteten niedrigen Verseifungszahlen und abnorm hohen Jodzahlen erklären sich dadurch, daſs in den österreichischen Fabriken die Margarine wenigstens teilweise aus gleichen Teilen Rindertalg und Baumwollsamenöl hergestellt und in manchen Fabriken ein Teil des Talges durch *Baumwollsamenstearin* ersetzt wird. Ein solches Cottonstearin von butterähnlicher Konsistenz, angenehmem Geschmack und gelblicher Farbe zeigte folgende Konstanten: F. 24,1°, $D_{99,5}$. 0,8652, Verseifungsdauer bei der REICHERT-MEISSL'schen Zahl 5', REICHERT-MEISSL'sche Zahl 2,9, Säuregrad 2,63, Verseifungszahl 192,23, Jodzahl 92,97.

Schlieſslich studierte Vf. die Veränderungen, die einige der Butterproben nach 2jähriger Aufbewahrung in zugebundenen Gläsern in Bezug auf REICHERT-MEISSL'sche Zahl, Acidität u. Ranzigkeit erlitten hatten. Die Prüfung mit fuchsinschwefliger S. und salzsaurem m-Phenylendiamin lieferte mit zwei Ausnahmen positive Resultate, die REICHERT-MEISSL'sche Zahl war bei sechs Proben dieselbe geblieben, bei vier etwas niedriger, bei fünf etwas höher geworden. Der Säuregrad hatte erheblich zugenommen. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 5. 962—78. Klagenfurt. Landw. Chem. Vers.-Stat.) MACH.

L. M. Tolman u. **L. S. Munson**, *Brechungsindices der Salatöle. — Korrektion für die Temperatur.* Bei Instrumenten, die den Brechungsindex direkt angeben, wird gewöhnlich 0,000176 als Korrektion für 1° C. angenommen, beim ZEISS'schen Butterrefraktometer, das eine empirische Skala besitzt, 0,55 Skalenteile. Vff. haben bei einer Anzahl Salatölen den Einfluſs der Temperatur auf den Brechungsindex bestimmt u. fanden, daſs sich bei den gewöhnlichen Fetten u. Ölen der Brechungsindex sehr gleichmäſsig mit der Temperatur ändert. Die für 1° anzubringende Korrektion ist höher, als gewöhnlich angenommen wird, u. beträgt 0,000365. Da beim ZEISS'schen Butterrefraktometer der Wert der empirischen Skala je nach der Höhe des Brechungsindex schwankt, so läſst sich eine genaue Korrektion für die Temperatur nur dadurch anbringen, daſs die Skalenwerte in die Brechungsindizes umgerechnet, letztere korrigiert u. dann wieder in Skalenteile umgerechnet werden. Dies geschieht nach der Formel $R = R'-X(T-T')$, wobei R die auf die gewünschte Temperatur T korrigierte Zahl, R' die bei der Versuchstemperatur T' abgelesene Zahl und X die Änderung der Skalenteile bei Änderung der Temperatur um 1° bedeutet. Für Butter, deren Werte zwischen 40° u. 50° der Skala liegen, beträgt die Änderung 0,55, für Öle mit Werten zwischen 60° und 70° 0,58, für Öle mit Werten zwischen 70° und 80° 0,62. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 754—58. August. [28/4.] Bureau of Chemistry. U. S. Department of Agriculture.) ALEXANDER.

H. G. Byers u. **Paul Hopkins**, *Untersuchung des Öles der roten Hollunderbeere „Sambucus racemosa arborescens“.* An den westlichen Abhängen der Cascade Mountains wächst in groſsen Mengen eine Varietät von Sambucus racemosa, deren rote Beeren von der Bevölkerung nicht verwendet werden, weil sie einen unangenehmen Geruch besitzen und ein gelbes Öl enthalten. Auf dem Preſssafte der Beeren schwimmt das Öl als leichtere Schicht. Aus 10 Gallonen Beeren wurden 500 ccm Öl erhalten. Vff. fanden, daſs dieses Öl groſse Ähnlichkeit mit Olivenöl hat. Es enthält: Palmitin 22%, Oleïn und Linoleïn 73,6% (wovon 92,2% Oleïn und 7,8% Linoleïn sind), Caprin, Caproin u. Caprylin 3%, unverseifbare Substanz 0,66%. Die Konstanten sind: D^{15}. 0,907, Erstarrungspunkt —8°, F. der Fettsäuren 38°, Verseifungszahl 209,3, Jodzahl 81,44, HEHNER'sche Zahl 91,75, REICHERT-MEISSL'sche Zahl 1,54, Gehalt an freien SS. 6,65%. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 771—74. August. [17/5.] Chem. Lab. of the Univ. of Washington.) ALEXANDER.

John Walker u. **George Warburton**, *Hexabromide von Glyceriden und Fett-*

säuren. Nach der von HEHNER u. MITCHELL (The Analyst **23**. 310; C. **99**. I. 381) mitgeteilten Methode haben die Vff. folgende Ausbeuten an Hexabromid erhalten:

	% Hexabromid der Glyceride	% Hexabromid der Fettsäuren
Japanisches Fischöl	21,14—22,07	23,04—23,32
Newfoundlandthran	32,68—30 62	39.1 —37,76
Haifischleberthran	21,22—19,08	12,68—15,08
Reiner Leberthran	35,33—33,76	29,86—30,36
Spermacetöl	2,61— 2,42	2,05
„ nach 48 Stunden	3,72— 3,69	
Walfischthran	15,54—16,14	12,38—12,44
Robbenthran	27,54—27,92	19,83—19,93
Rüböl		2,44— 3,38
Leinöl (Jodzahl 184)		31,31—30,80
Leinöl (Jodzahl 181)	23,14—23,52	29,06—29,34
Kandelnufsöl	8,21— 7,28	11,53—12,63
Chinesisches Holzöl	0,38— 0,39	
Safflor		1,65— 0,65

Aus welchem Grunde die Fettsäuren öfters eine niedrigere Ausbeute an Hexabromid geben, als die zugehörigen Glyceride, ist bisher noch nicht aufgeklärt. (The Analyst **27**. 237. August. [9/4.*] Lab. von DR. LEWKOWITSCH.) WOY.

Otto Hehner, *Die Belfield'sche Probe zum Nachweis von Rindsstearin im Schweineschmalz.* Diese Probe, welche aus der Form der aus äther. Lsg. erhaltenen Krystalle auf den Zusatz von Rindsstearin schliefsen läfst, ist ganz unzuverlässig. Die einem Zusatz von Rindsstearin zugeschriebene Veränderung der Krystallform in dünne gebogene Nadeln, welche weizenähren- oder rofsschweifartig zusammensitzen, ist lediglich der Ggw. von Stearinsäure zuzuschreiben, welche man auch aus reinem Schmalz erhalten kann, vgl. HEHNER u. MITSHELL (The Analyst **21**. 316; C. **97**. I. 339). Je niedriger die Jodzahl eines reinen Schweineschmalzes ist, desto eher erhält man die verdächtigenden Krystallformen. (The Analyst **27**. 247—48. August.) WOY.

J. F. Tocher, *Oxydation und Bestimmung der Harnsäure und der harnsauren Salze.* Das vom Vf. beschriebene Verf. besteht darin, dafs man die Harnsäure durch Oxydation mittels CrO_3 zunächst in Harnstoff umwandelt (was quantitativ nach der Gleichung:

$$C_5H_4O_3N_4 + 2CrO_3 + 2H_2O = 2CON_2H_4 + Cr_2O_3 + 3CO_2$$

geschieht), und dafs man alsdann dessen Menge in der alkal. gemachten Fl. mittels Na-Hypobromit bestimmt. Die bei Ausführung dieser Bestimmungen, namentlich gelegentlich der Unters. von Harnen, gebrauchten Apparate werden durch Abbildungen erläutert. Zum Schlusse giebt Vf. eine Übersicht über die verschiedenen zur Bestimmung der Harnsäure gebräuchlichen Methoden. (British Pharm. Conference. Dundee. August; Pharm. Journ. [4] **15**. 161—66. 16/8.) HELLE.

Maurice Bernard, *Die Chlorbestimmung im Harn.* Zur Bestimmung des Chlors im Harn empfiehlt Vf. das folgende Verf., welches eine Kombination der GAY-LUSSAC'schen Methode mit der von NEUBAUER und SALKOWSKI darstellt: Man dampft den Harn unter Zusatz von Na_2CO_3 und KNO_3 ein, verascht, löst den Rückstand in wenig verd. HNO_3, neutralisiert genau mit Na_2CO_3, filtriert, fällt die Phosphorsäure mit Barytmischung und titriert mit $AgNO_3$. Da bei dieser Behandlungs-

weise Phosphorsäure, Harnsäure und alle auf $AgNO_3$ reduzierend einwirkenden Substanzen aus dem Harn entfernt werden, so giebt das Verf. sehr genaue Resultate. (Pharm. Zeitung **47**. 656—57. 20/8.) HENLE.

Maurice Bernard, *Untersuchungsgang bei der Bestimmung der Eiweifssubstanzen im Harn.* Auf dem internationalen pharmazeutischen Kongrefs zu Paris wurde der folgende Arbeitsgang vereinbart: 1. Man setzt dem filtrierten Harn in der Kälte einige Tropfen Essigsäure zu; eine entstehende Trübung oder ein Nd. läfst auf die Ggw. von Pyin (einem Nukleoalbumin des Eiters) oder Mucin schliefsen. Man giefst klar ab und löst den Rückstand in NH_3, Pyin bildet eine schleimige Lsg., Mucin giebt sich dadurch zu erkennen, dafs das Harnsediment wenig Leukocyten, aber viele Epithelialzellen enthält. — 2. Man fügt zu dem filtrierten, eventuell von Pyin und Mucin befreiten Harn einige Tropfen des TANRET'schen Reagenzes (3,32 Tle. KJ, 1,35 Tle. $HgCl_2$, 20 Tle. Essigsäure, 10 Tle. W.), entsteht eine Trübung oder ein Nd., so ist Globulin oder Serumalbumin vorhanden. Giebt der ursprüngliche, genau neutralisierte Harn mit gesättigter $MgSO_4$-Lsg. eine Trübung, so liegt Globulin vor, ein beim Erwärmen des ursprünglichen, eventuell von Globulin befreiten Harns mit Trichloressigsäure ausfallender Nd. zeigt die Ggw. von Serumalbumin an. — 3. Der ursprüngliche, eventuell von Globulin und Serumalbumin befreite Harn wird mit wenig essigsaurer Ferrocyankaliumlsg. versetzt. Ein in der Wärme und in verd. $NaHCO_3$-Lsg. löslicher, in der Kälte wieder zum Vorschein kommender Nd. besteht aus Albumosen; ein mit dem ursprünglichen, eventuell von den anderen Eiweifssorten befreiten Harn durch TANRET's Reagens erzeugter, in der Wärme löslicher, in der Kälte wieder ausfallender Nd. aus Peptonen. — Zur *quantitativen Bestimmung des Serumalbumins* entfernt man aus 100 ccm filtrierten Harns die Nukleoalbumine und das Globulin, giebt, wenn die D. unter 1,015 liegt, 2—5 g Na_2SO_4 hinzu, versetzt mit einigen Tropfen verd. Trichloressigsäurelsg., erhitzt zum Sieden, fügt wieder einige Tropfen S. hinzu und kocht nochmals ca. $^1/_2$ Minute lang. Das koagulierte Serumalbumin wird abfiltriert, auf ein bei 105° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, mit h., schwach mit Essigsäure angesäuertem W., dann mit A. und Ä. gewaschen, bei 105° getrocknet u. gewogen. (Pharm. Zeitung **47**. 657. 20/8.) HENLE.

John H. Walker u. **Charles D. Robertshaw**, *Zur Bestimmung von Mineralöl im Harzöl.* Die genaue Bestimmung beider Öle nebeneinander ist ein immer noch nicht gelöstes Problem. Verss., das Bromabsorptionsvermögen zu benutzen, fielen vollständig negativ aus, indem Harzöl auch unter ganz gleichen Bedingungen stark wechselnde Mengen Brom aufnimmt. Das Verf. von HOLDE (Mitt. Techn. Vers.-A. Berl. **19**. 39; C. **1901**. II. 563) eignet sich nicht, da Vf. mehrfach Harzöle angetroffen hat, welche in 96%igem A. zu 30—40% unl. waren. Am besten ist immer noch die Essigsäuremethode nach VALENTA. Die Bestimmung der D. giebt sehr brauchbare Fingerzeige. Mineralöl aus Borneo giebt Rkk., welche denen des Harzöles sehr nahe kommen, es hat D. 0,97—0,99, ist ll. in gleichem Vol. Aceton u. verdient ganz besondere analytische Beachtung. (The Analyst **27**. 238—39. August [9/4.*] Lab. von Dr. LEWKOWITSCH.) WOY.

Emm. Pozzi-Escot, *Eine Untersuchung des Kaki-Sibu, eines ostasiatischen Handelsartikels.* Kaki-Sibu wird aus einer gleichnamigen Frucht gewonnen und dient in Japan als schützender Überzug. Ihm werden starke antiseptische Eigenschaften zugeschrieben. Die Probe war eine zähfl., dunkel braunrote Fl. von starkem Buttersäuregeruche, in W. l. Die wss. Lsg. wird durch starke SS. gefällt, durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt, giebt mit Phosphorwolframsäure keinen Nd., wohl aber mit Bleiessig, Sublimat, Quecksilberoxydulnitrat. Alkalien fällen nicht, färben aber sehr schnell dunkelbraun. An der Luft überzieht sich die Fl. mit einer geschmeidigen

Haut, welche in W. unl. ist, zwar aufquillt, aber erst durch Essigsäurezusatz l. wird. Der Tanningehalt wurde nach LOEWENTHAL zu 3,592% bestimmt. Das Tannin ist nicht als Glykosid vorhanden. Die untersuchte Probe hatte D. 1,025, 5,821% Trockensubstanz bei 105°, 5,637% bei 115°, 0,345% Asche, 3,592% Tannin, 0,234% flüchtige S. als Essigsäure berechnet, 0,115% nichtflüchtige S. als Milchsäure und war stickstofffrei. (Ann. Chim. anal. appl. 7. 299—300. 15/8. Chem. Untersuchungslab. von G. JAQUEMIN in Malzéville.) WOY.

George L. Heath, *Die Lake Superior-Schmelzprobe auf Kupfer.* M. B. PATCH hat vor längerer Zeit eine Methode zur Bestimmung des Kupfergehaltes von Erzen durch Ausschmelzen des metallischen Kupfers beschrieben. Diese Probe wird im Lake Superiordistrikt, und zwar bei gediegen vorkommendem Kupfer, sowie bei gewissen Oxyden, Carbonaten oder Silikaten des Kupfers, die vollkommen schwefelfrei sind, angewandt. Vf. beschreibt die Einzelheiten der in den dortigen Raffinerien u. Stampfmühlen üblichen Ausführungsweise dieser Methode. Die Konstruktion des Ofens ist durch Abbildungen erläutert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 699—708. August. [24/4.].) ALEXANDER.

Ch. Coffignier, *Über die Analyse des Lithopons.* Die Lithopone enthalten nach DRAWE außer ZnS und $BaSO_4$ auch ZnO, das nach dem Vorschlage dieses Autors durch Extrahieren mit 1%ig. Essigsäure entfernt u. für sich bestimmt wird, während eine andere Probe in Ggw. von $KClO_3$ mit HCl behandelt und in dieser Lsg. die Gesamtmenge an Zn ermittelt wird. Die Differenz giebt dann den Gehalt an ZnS an. Thatsächlich enthalten aber die Lithopone, wie Vf. fand, außerdem noch W. und wasserl. Salze (Chloride und Sulfate und bisweilen auch l. Zinksalze), wodurch die häufigen Differenzen zwischen der französischen Zollbehörde, die nur das $BaSO_4$ bestimmt und den Rest als ZnS in Rechnung stellt, und den deutschen Fabrikanten ihre Erklärung finden. — Vf. bestimmte in einer Reihe von Handelsmarken (Typen mit 15—16, 20—22, 29—30 u. 33—34% ZnS) den Gesamtgehalt an Zn, Feuchtigkeit und wasserlösl. Extrakt und außerdem in einer anderen Probe des gleichen Materials, die bis zum Aufhören der $AgNO_3$- u. $BaCl_2$-Rk. gewaschen worden war, den ZnS- u. ZnO-Gehalt. Der ZnO-Gehalt schwankte zwischen 0,46 u. 2,68% u. der Extraktgehalt zwischen 0,08 u. 5,14%. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 829—32. 5/8.) DÜSTERBEHN.

A. Zega, *Zur Bestimmung des Flüssigkeitsgrades von Schmierölen.* Um von kleinen Ölproben, welche zur Füllung des ENGLER'schen Viskosimeters nicht ausreichen, den Flüssigkeitsgrad bestimmen zu können, hat Vf. den App. Fig. 30 konstruiert. *A* ist ein 25 cm langes, 0,4 cm weites, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr, welches bei *b* eine etwa 5 mm lange Verengung und am Boden bei *c* eine seitliche Öffnung hat. *B* ist ein 20 cm langes, 1,2 cm weites Glasrohr, das unten zu einer kleinen Kugel aufgeblasen ist u. unterhalb des oberen offenen Endes eine kugelförmige Ausbuchtung zeigt. Es wird mit einer Klammer in ein Wasserbad eingeführt. Man füllt *B* mit dem Öle bis zur Kugel, verschließt *A* am oberen offenen

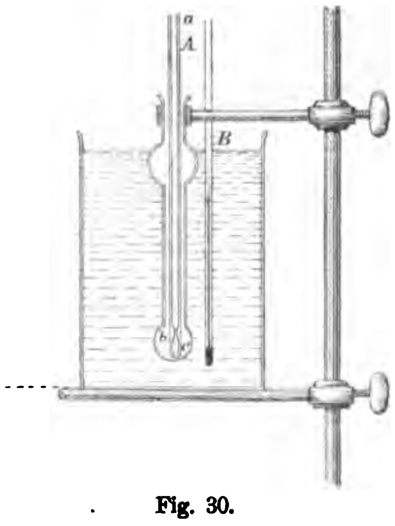


Fig. 30.

Ende gut durch einen Kautschukschlauch und schiebt es in *B* hinein. Hat das Wasserbad eine Zeitlang die gewünschte Temperatur gehabt, so öffnet man den Kautschukschlauch, merkt die Zeit durch eine Sekundenuhr an und zieht nach genau 2 Minuten das Rohr *A* rasch heraus, bläst das Öl aus dem Rohr, entfernt den Schlauch und mifst die Abstände von *a* bis zu dem Ölmeniskus innerhalb und aufserhalb des Rohrs. Den Unterschied beider Menisci benutzt Vf. als Mafs zur Bestimmung der Zähfl. Wie vergleichende Versuche mit dem Engler'schen Viskosimeter ergeben haben, giebt diese Differenz $\times$ 2 den Engler'schen Flüssigkeitsgrad. (Chem.-Ztg. **26**. 734. 6/8. Königl. serb. Staatslab. zu Belgrad.) Woy.

Technische Chemie.

C. Haeussermann, *Öfen zum Abrösten von Schwefelkies.* Vf. giebt eine Beschreibung der verschiedenen Öfen, die zur Abröstung der am meisten verwendeten kupferhaltigen, spanischen Pyrite dienen. An der Hand von Zeichnungen, derentwegen auf das Original verwiesen sei, werden ausführlich besprochen der *englische Kiesbrenner* mit Helbig'schen Roststäben (für Stückkies) der *Malétra-Ofen* von Schaffner, in welchem Feinkies mit der Hand fortbewegt wird, und der *Herreshoff*-Ofen, in welchem die Fortbewegung mechanisch stattfindet. (Dingl. Pol. J. **317**. 75—78. Sep. v. Vf.) Rassow.

A. Froment, *Ein neues Verfahren der Aufbereitung von Sulphursterzen.* Das neue Verf. beruht auf folgenden Beobachtungen: Wenn feingepulverte Schwefelmetalle in eine fette Fl. gebracht werden, zeigen die Pulverteilchen die Neigung, sich kugelähnlich zu vereinigen und auf der Oberfläche der Fl. zu schwimmen. Diese Neigung wird nur durch die D. verzögert und durch die Gangart, welche die Sulphuretteilchen umschliefst, erschwert. Wenn irgend ein Gas sich in dieser M. entbindet, bedecken sich die Gasblasen mit einer Sulphuretschicht und steigen leicht an die Oberfläche, wo sie eine Art Erzmagma bilden. Die B. dieser metallischen Bläschen wird merklich befördert, wenn das Gas sich in statu nascendi befindet. Das Verf. soll die fast vollständige Abscheidung der Sulphurete nicht nur des Kupfers, sondern ebensogut auch des Bleies und Zinks herbeiführen. (Österr. Z. Berg-Hütt. **50**. 441—42. 23/8.) Woy.

J. A. Brinell, *Der Einflufs des Glühens und Abschreckens auf die Zugfestigkeit von Eisen und Stahl.* Vf. hat verschiedene Eisen- und Stahlsorten von sehr wechselnder Zus. je 31 verschiedenen Behandlungsweisen unterworfen, und zwar Warmwalzen ohne besondere Nachbehandlung, Glühen u. langsames Abkühlen bei Temperaturen von 350°, 750°, 850°, 1000°, 1100° und 1200°, Abschrecken in W. von +20° bei Temperaturen von 750°, 850° und 1000° C., und zwar ohne Anlassen, Angelassen bis 350°, bis 550° und bis 650°, Abschrecken in Öl von 80° bei Temperaturen von 750°, 850° u. 1000° C., ohne Anlassen, Angelassen bis 350° u. bis 550°, Abschrecken in Blei von 550° bei Temperaturen von 750°, bis 850° und 1000°. Nach dem Anlassen wurden die Stäbe immer einer langsamen Abkühlung an der Luft überlassen.

Vf. zieht folgende Folgerungen: Ein Anlassen besonders von k. bearbeitetem Eisen und Stahl bis zur Blaufärbung erhöht sowohl die Bruchfestigkeit und die Elastizitätsgrenze, als in einzelnen Ausnahmefällen auch die Zähigkeit, ohne die absolute Festigkeit zu beeinträchtigen. Es dürfte sich deshalb zweifelsohne häufig lohnen, das fertiggewalzte Material einem geeigneten Ausglühen zu unterwerfen. Die Härtungsverss. in W. nach vorherigem Erhitzen auf 750° zeigen, dafs Carbid bei 750° kaum in Härtungskohle übergeht. Durch Anlassen bis auf 350° wird nicht nur

der beim Abschrecken verlorene Grad von Dehnbarkeit wieder gewonnen, sondern dieselbe sogar bis über das ursprüngliche Mafs gesteigert. Die Einbufse an Proportionalitätsgrenze dagegen wird erst durch Erhitzen bis auf 550° C. wieder eingebracht. Das Anlassen von bei 750° C. abgeschreckten Proben bis auf 550° u. 650° C. scheint dieselbe Wirkung wie das Glühen nicht gehärteter Proben zu haben. Ein Abschrecken bei einer so niedrigen Temperatur wie 750° ist weder mit, noch ohne nachfolgendes Anlassen zu empfehlen. Ablöschen bei 850° bedingt starkes Sinken der Elastizitätsgrenze. Erst ein Anlassen auf 550° steigert die Proportionalitätsgrenze wieder, aber auf Kosten der Streck- u. Bruchgrenze. Obwohl, soweit die Festigkeitseigenschaften in Frage kommen, die geeignetste Härtungstemperatur des Stahles bei 850° C. zu liegen scheint, so macht es doch nicht viel aus, wenn das Ablöschen erst bei 1000° C. geschieht. Das Abschrecken in Öl ruft eine geringere Härtung hervor, als das Abschrecken in W. Von besonderem Interesse ist die Beobachtung, dafs bei den in Öl gehärteten Proben die Proportionalitätsgrenze für alle Temperaturen der Abschreckung erhöht wurde, während diese Grenze für die in W. bei derselben Temperatur abgeschreckten Proben herabgesunken ist. Abschrecken in Blei wirkt viel weniger kräftig, als Abschrecken in W. und Anlassen bis auf 550°.

Die durch die Ggw. von Mangan veranlafste Steigerung der Härte ist bei ungehärtetem Material 9 Einheiten, nach dem BRINELL'schen Verf. (Stahl u. Eisen **21**. 382) bestimmt, bei gehärtetem 43 Einheiten für jedes 0,1% Mn. Die Zugverss. zeigen aber, dafs das Mangan nicht denselben Einflufs auf die Festigkeitseigenschaften ausübt. Die Proben, welche entweder keiner Vorbehandlung oder einem Glühen mit langsamer Abkühlung unterworfen wurden, weisen im Durchschnitt Unterschiede in der Bruchfestigkeit von 3 Einheiten für 0,1% Mangan auf. Dagegen findet man bei den gehärteten Proben im Durchschnitt eine Erhöhung der Bruchgrenze nach dem Abschrecken bei 750°, 850° und 1000° C. von bezw. 2,3—4 und 4,5 Einheiten für 0,1% Mangan. Das Mangan scheint demnach bei dem Abschrecken zwar die Härte, aber nicht die absolute Festigkeit zu steigern. Mit dem Wachsen der Bruchfestigkeit um 2,3—3 u. 4,5 Einheiten für 0,1% Mangan war eine Abnahme der Dehnung für das nicht gehärtete Material mit 0,4% und für das gehärtete mit 0,6—0,8% für 0,1% Mangan zu konstatieren.

Aus den Verss. geht hervor, dafs ein ziemlich hoher Prozentsatz von Silicium ohne Schaden in ein Material eingehen kann, welches nur einmal gehärtet wird, doch dürfte bei wiederholter Härtung, infolge der leichten Oxydierbarkeit des Siliciums, eine Verschlechterung des Materials eintreten. 0,56% Schwefel wirken entschieden schädlich, ohne dafs aber das Material rotbrüchig war, was nur dem kräftig kompensierenden Einflufs des Mangans zugeschrieben werden kann. Das Material mit 0,15% Schwefel zeigte sich im allgemeinen dem schwefelfreien Material mit demselben Kohlenstoffgehalt vollkommen ebenbürtig, sowohl im gehärteten als im ungehärteten Zustande. Es mufs indessen festgehalten werden, dafs dies nur für die in der Walzenrichtung herausgenommenen Proben gilt. (Stahl u. Eisen **22**. 881—86. 15/8. Zusammengestellt durch AXEL WAHLBERG.) WOY.

Robert Job, *Stahlschienen: Beziehungen zwischen Struktur und Dauerhaftigkeit.* (Forts. zu S. 549.) Die an den Vortrag sich anschliefsende Diskussion betrifft hauptsächlich die Frage, durch welche Bearbeitungsmethoden am sichersten ein feinkörniges und schlackenfreies Material erzielt wird. Bezüglich der Einzelheiten rein technischer Natur sei auf das Original verwiesen. (Journ. Franklin Inst. **154**. 121—29. 16/8. [14/5.*] Philadelphia. Institute of Mining Engineers.) MITTASCH.

E. Kochs u. **F. Seyfert**, *Über Lithopon.* Lithopon ist ein Gemisch von gefälltem Schwefelzink und Bariumsulfat. Sein Wert wird durch ersteres bestimmt.

Man unterscheidet die Marken Rotsiegel mit 30% ZnS, Weifssiegel mit 26%, Blausiegel mit 22%, Gelbsiegel mit 15% ZnS. Zur Herst. von Lithopon wird durch Glühen von Schwerspat und Kohle ein hochprozentiges Schwefelbarium erzeugt, mit W. ausgelaugt und mit Zinksulfatlsg. gefällt: $ZnSO_4 + BaS = ZnS + BaSO_4$. Dieses Prod. enthält theoretisch 29,40% ZnS. Um zu Prodd. mit höherem ZnS-Gehalte zu kommen, verwendet man noch aufser Zinksulfat Chlorzink. Die Lithopone geringeren Gehaltes werden unter Zusatz von Natriumsulfat oder Bariumchlorid hergestellt, z. B. Marke Weifssiegel: $5ZnSO_4 + Na_2SO_4 + 6BaS = 5ZnS + 6BaSO_4 + Na_2S$. Die Ndd. von ZnS u. $BaSO_4$ werden ausgewaschen und getrocknet. Sulfopon wird analog aus Schwefelcalcium mit Zinksulfat hergestellt.

Die Wertbestimmung des Lithopons kann weder allein auf die Bestimmung des Zinks, noch des als Sulfid vorhandenen Schwefels gegründet werden. Vff. wenden ein Untersuchungsverf. an, welches mit dem von Drawe (Z. f. angew. Ch. **15**. 174) fast übereinstimmt. Sie erbitzen 5 g Lithopon in einem 500 ccm-Kolben mit 100 ccm HCl, D. 1,12, bis aller H_2S verjagt ist, kühlen ab, füllen zur Marke, fällen 100 ccm Filtrat in ammoniakalischer Lsg. bei 50—70° durch Schwefelammon oder Schwefelnatrium und wägen als ZnO. Zeigt sich bei Zusatz von NH_3 eine Fällung von Fe oder Al, so löst man das gewogene ZnO in HCl und bestimmt in ihm den Fe-Al-Gehalt. Aufserdem werden die in Essigsäure l. Zinksalze bestimmt, hierzu 5 g Lithopon in einem 250 ccm-Kolben mit 100 ccm verd. Essigsäure, welche 5 g Eg. enthält, bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit durchgeschüttelt, zur Marke gefüllt, durch ein doppeltes Filter klar filtriert und in 200 ccm Filtrat das Zink gefällt. In manchen Lithoponen waren bis 12% Zinkcarbonat feststellbar. Zur Kontrolle bestimmt man den durch HCl entwickelten H_2S im CO_2-Strom durch Oxydation mit Bromwasser und Fällung als $BaSO_4$. Trotz sorgfältigster Arbeit beträgt die aus dem Schwefel berechnete Menge ZnS meist 0,1—0,3% weniger, als die aus dem Zink ermittelte. Vermutlich ist der als Sulfid vorhandene Schwefel nicht vollständig an Zink und das nach der Differenzmethode ermittelte Zink nicht allein an Schwefel gebunden. Vff. nehmen deshalb das Mittel aus beiden Bestimmungen. Gutes Lithopon sollte nicht mehr als 0,2—0,3% Feuchtigkeit enthalten. Auf eine gute Probenahme ist besondere Aufmerksamkeit zu legen. (Z. f. angew. Ch. **15**. 802—8. 12/8. Mitteilung aus Hofrat Dr. Schmitt's Lab. in Wiesbaden.) Woy.

H. G. Byers u. **Paul Hopkins**, *Eine Untersuchung des Holzteers der Douglastanne „Pseudotsuga taxifolia"*. Vff. haben in gröfserem Mafsstabe das Holz der Douglastanne der trockenen Dest. unterworfen und von den Prodd. besonders das Leichtöl des Teers eingehender untersucht. Aus den in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilten Daten, die sich im Auszuge nicht wiedergeben lassen, geht hervor, dafs das Öl sich weitgehend von aus anderen Holzarten gewonnenen Leichtölen unterscheidet. Die Unterss. werden deshalb fortgesetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 764—71. August. [17/5.] Chem. Lab. of the Univ. of Washington. Seattle, Wash.) Alexander.

W. C. Knight, *Das Petroleum von Newcastle*. Das Ölfeld liegt am Südwestabhange der Black Hills. In 60 Fufs Tiefe stöfst man auf ölführenden Sandstein von 11 Fufs Dicke, welcher sich unter einem Winkel von 59° senkt, so dafs man weiterhin erst in 175—200 Fufs Tiefe auf diesen Sandstein trifft. Aufserdem kommt das Petroleum als Springquelle zu Tage, aus Bohrlöchern, welche 800 Fufs u. tiefer niedergestofsen worden sind. Die Erschliefsung des Feldes ist eben erst in Angriff genommen. (The school of Mines. University of Wyoming. Heft **5**. 5—16. Juni.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 8k. Nr. 133719 vom 14/6. 99. [1/9. 1902].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zum Färben mit Alizarinfarbstoffen und ameisensauren Beizsalzen.* *Ameisensaure Salze* besitzen die Eigenschaft, in Berührung mit der geölten Faser glatt in freie, sich leicht verflüchtigende S. und Metalloxydhydrat, das fast vollständig von der Faser fixiert wird, zu dissociieren. Auf dieser Eigenschaft beruht ihre Verwendung bei dem neuen Verf. zum Färben aus einem Farbbade, dem aufser dem Alizarinfarbstoff auch noch die Beize zugesetzt ist, wodurch die Anwendung besonderer Beiz- oder Fixieroperationen fortfällt. Hiernach werden die mit Türkischrot in üblicher Weise präparierten Fasern in einem Bade, welches aufser den *Alizarinfarbstoffen* die in Kontakt mit der geölten Faser glatt dissociierenden *ameisensauren Salze von Aluminium, Chrom* oder *Eisen* enthält, ausgefärbt.

Kl. 8k. Nr. 133757 vom 10/7. 1901. [4/9. 1902].
(Patentinhaber nehmen die Prioritätsrechte aus ihrem italienischen Pat. 58327 vom 15/1. 1901 in Anspruch.)

Lepetit, Dollfus & Ganfser, Mailand, *Verfahren zum gleichzeitigen Färben und Gerben mit Chromsalzen und zur Bereitung der Lösungen hierzu.* Das gleichzeitige Färben und Gerben geschieht in der Weise, dafs den zum Gerben der Häute dienenden *Chromsalz*lösungen (*Chromalaun, Chromchlorid, Chrombisulfit, Chromthiosulfat*) solche Farbstoffe zugesetzt werden, welche durch die Chromsalze nicht oder nur teilweise gefällt werden. Den Chromsalzlsgg. können noch Mineralsalze oder auch *Tannin* zugesetzt werden; an Stelle des Farbstoffs können Substanzen verwendet werden, die gleichzeitig mit dem gerbenden Stoff von der Haut aufgenommen und dann mittels Oxydationsmitteln entwickelt werden. Auch kann die Haut zuerst mit der Farbstofflsg. behandelt und dann dem Farbbade die gerbende Chromsalzlsg. mit oder ohne Tannin zugesetzt werden; oder die mit Farbstoffen, die mit gerbenden Lsgg. nicht ausfallen, gefärbte Haut wird in das Gerbebad gebracht, wobei ein Zusatz anderer Farbstoffe geschehen kann; auch kann die Blöfse zunächst angegerbt und dann dem Gerbebad der mit Chromsalzen nicht ausfallende Farbstoff zugesetzt werden. Die Patentschrift nennt eine grofse Reihe von Farbstoffen, die für das neue Verf. geeignet sind.

Kl. 12k. Nr. 134102 vom 24/3. 1901. [5/9. 1902].

Louis Roeder, Wien, u. **Heinrich Grünwald**, Ober-Laa b. Wien, *Verfahren zur Herstellung von Cyanalkalien.* Die Darst. von Alkalicyaniden aus Alkalicarbonaten und Cyanwasserstoff wird derart ausgeführt, dafs letzterer oder ein Gemisch desselben mit Kohlensäure oder anderen gegenüber Alkalicarbonaten indifferenten Gasen über ein Alkalicarbonat geleitet wird, das auf eine Temperatur erhitzt ist, die unter dem Schmelzpunkt des erwähnten Alkalicarbonats, jedoch über demjenigen des herzustellenden Cyanids liegt, also bei Anwendung von Kaliumcarbonat bis zu Hellrotglut (ca. 900°), bei Anwendung von Natriumcarbonat nicht über Dunkelrotglut (ca. 700°), zum Zweck, das Cyankalium schon während des Prozesses seiner B. in geschmolzenem Zustande vom überschüssigen Alkalicarbonat trennen zu können. — Gegenüber der Darst. von Alkalicyanid aus Cyanwasserstoff u. Alkalihydrat hat diejenige unter Benutzung von Alkalicarbonat, welches schon bei beginnender Rotglut gemäfs der Gleichung:

$$2HCN + K_2CO_3 = 2KCN + CO_2 + H_2O$$

von Cyanwasserstoff zerlegt wird, noch den Vorteil, dafs man kohlensäurehaltiges

Cyanwasserstoffgas verwenden kann. Das Verf. wird in einem Retortenofen ausgeführt, in welchem jede Retorte mit geringer Neigung gegen die Einmündung des Gaszuströmungsrohres (d. h. des Rohres, durch welches der Cyanwasserstoff, bezw. die Mischung von Cyanwasserstoff mit Kohlensäure, bezw. anderen, gegenüber Alkalicarbonaten indifferenten Gasen in die Retorte eingeleitet wird) angeordnet ist. Alle Retorten sind an diesen ihren tiefsten Stellen mit je einem Ablafsventil versehen; am entgegengesetzten höher liegenden Ende jeder Retorte befindet sich die Ausmündung des Gasableitungsrohres und eine Öffnung mit Verschlufs zum Beschicken der Retorte mit Carbonat. Die Gase sind durch die geneigte Lage der Retorten gezwungen, diese in aufsteigender Richtung zu durchziehen, während das sich bildende Cyanalkali im Mafse seiner Entstehung schmilzt und sich im tiefer liegenden Teil der Retorten ansammelt. Durch das dort angebrachte Ablafsventil wird es von Zeit zu Zeit in ein geeignetes Gefäfs abgelassen, in welchem es erstarrt. Um ein rein weifses Cyanid zu erhalten, läfst man es vor Austritt aus der Retorte durch ein Koksfilter laufen.

Kl. 12o. Nr. 133761 vom 10/12. 1901. [5/9. 1902].

Carl Schwalbe, Darmstadt, *Verfahren zur Ausscheidung der Schwefelverbindungen, insbesondere des Schwefelkohlenstoffs und Thiophens aus Teeröldestillaten.* Das zu reinigende Öl wird mit Ammoniak mit oder ohne Anwendung von Druck unter Zusatz von W. in innige Berührung gebracht. Leitet man z. B. feuchtes, gasförmiges Ammoniak in Rohbenzol ein, so entsteht zunächst eine Trübung und weifsliche Emulsion, beim Stehen Abscheidung öliger Tropfen. Das darüber stehende *Benzol* wird nach dem Absetzen abgehoben und das gelöst gebliebene Ammoniak durch Waschen mit Wasser, eventuell unter Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure, entfernt. Das so gereinigte Benzol ist frei von Schwefelkohlenstoff, bei energischer Behandlung mit Ammoniak auch frei von Thiophen, so dafs das Benzol mit Isatin und Schwefelsäure keine Rk. giebt.

Kl. 12o. Nr. 133919 vom 7/2. 1902. [2/9. 1902].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Gewinnung von o-Toluolsulfamid aus einem überschüssige p-Verbindung enthaltenden Gemische der beiden Toluolsulfamide.* Das technische Toluolsulfamid besteht aus ca. 75% o- u. 25% p-Amid. Durch Umkrystallisieren aus W. oder A. erhält man fast reines o-Amid und ein Gemisch von 70% p- u. 30% o-Verbindung, welches durch Krystallisation nicht weiter zerlegt werden kann. Man behandelt nun das Gemisch zur Überführung in die Sulfochloride mit Chlorsulfonsäure. Kühlt man nun das Gemisch der entstandenen Sulfochloride und schleudert stark ab, so bleibt der gröfste Teil der p-Verb. zurück, u. man erhält ein Gemisch von 70% o- und 30% p-Verb. Nach Überführung des Gemisches in Amid durch Behandeln mit Ammoniak läfst sich dann wieder wie aus dem ersten technischen Toluolsulfamid durch Umkrystallisieren aus A. ca. 40% reines o-Amid gewinnen.

Kl. 12q. Nr. 133896 vom 17/2. 1901. [1/9. 1902].

Ferdinand Escherich u. Martin Moest, München, *Verfahren zur Darstellung tetraalkylierter Diamidobenzhydrole.* Nach Patent 79250 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 440 u. C. **95**. I. 912) werden tetraalkylierte Benzhydrole aus den entsprechenden *tetraalkylierten Diamidodiphenylmethanen* durch Oxydation mittels Bleisuperoxyd in essigsaurer oder salzsaurer Lsg. dargestellt, welches Verf. aber Übelstände besitzt, welche durch die nunmehr benutzte *elektrolytische Oxydation* vermieden werden. Danach besteht das neue Verf. darin, dafs man die tetraalkylierten Diamidodiphenylmethane bei Ggw. von SS. (Schwefelsäure, Essigsäure) oder unter Anwendung eines besonderen indifferenten Lösungsmittels (Aceton, A.) bei Ggw. von Alkalien oder deren Salzen der Einw. des elektrischen Stromes mit oder ohne Anwendung eines Diaphragmas unterwirft, wobei als Elektroden beliebige, in dem betreffenden Elektrolyten unlösliche Leiter erster Klasse Verwendung finden können.

Kl. 40a. Nr. 133805 vom 5/1. 1901. [4/9. 1902].

John Collins Clancy u. **Luke Wagstaff Marsland**, Sydney, *Verfahren zur Abkürzung der Röstzeit für zinkhaltige, sulfidische Mischerze.* Das gepulverte Erz wird unter Zusatz von *Bleisulfat* im Verhältnis von 15—30 Tln. Bleisulfat auf 15 bis 30 Tle. metallisches Zink bei einer Temperatur von 500—800° geröstet, so daſs keine Verflüchtigung des im Erz enthaltenen u. des im Bleisulfat zugesetzten Bleies stattfindet. Bei den genannten Temperaturen spaltet das Bleisulfat *Schwefelsäureanhydrid* ab, welches sich mit dem Schwefel der *Zinkblende* zu *Schwefeldioxydgas* verbindet, das auf Schwefelsäure verarbeitet wird, die zum Auslaugen des Zinks aus dem gerösteten Erz verwendet werden kann. Die Röstung kann auch in der Weise geschehen, daſs dem Gemisch von Erz und Bleisulfat noch *Kalk* zugefügt u. die Temperatur auf 950—1500° gesteigert wird, um das Zink mit einem Teil des Bleies zu verflüchtigen. Es findet dabei eine Rk. zwischen Zinksulfid, Bleisulfat, Kalk und Luftsauerstoff statt unter Entw. von Schwefeldioxydgas und Umwandlung des Zinksulfids in Zinkoxyd, des Bleisulfats in Bleioxyd und des Kalks in Calciumsulfat.

Kl. 40a. Nr. 133908 vom 20/3. 1901. [4/9. 1902].

B. Knudsen, Sulitjelma (Norw.), *Verfahren zur Verarbeitung roher sulfidischer Erze in ununterbrochenem Betriebe.* Bei diesem Verf. wird nur der in den Erzen enthaltene *Schwefel* allein und ausschlieſslich als *Brennstoff* benutzt; dasselbe wird in einem Gebläseofen ausgeführt, dessen Futter so stark gehalten ist, daſs die in ihm aufgespeicherte Wärme ausreicht, um das frisch eingefüllte Erz so stark zu erhitzen, daſs beim Durchleiten von unerhitzter Gebläseluft ein Verbrennen des Schwefels eintritt.

Kl. 40a. Nr. 133959 vom 31/7. 1900. [1/9. 1902].

Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Thoriummetall.* Die Darst. geschieht durch Einw. von Natrium- oder Kaliumdämpfen auf Dämpfe flüchtiger *organischer Thoriumverbindungen*, z. B. *Thoriumacetylacetonat*, wobei Thoriummetall u. *Natriumacetylacetonat* gebildet werden. Dieses Verf. kann z. B. zum Überziehen von Kohlen- oder Metallfäden mit metallischem Thorium für *Glühlampen* benutzt werden. Die genannten Dämpfe werden dabei in einen Raum geleitet, in welchem sich die zu überziehende Kohle- oder Metallseele befindet, u. die genannten Seelen werden durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes zum Glühen erhitzt. In dem mit dem glühenden Körper in Berührung gelangenden Gasgemisch tritt dann die genannte Rk. ein, und es schlägt sich metallisches Thorium in Form eines festen, gleichmäſsigen dichten Überzuges nieder.

Kl. 40b. Nr. 133910 vom 17/9. 1901. [1/9. 1902].

Auguste Chaſsereau u. **Jules Auguste Mourlon**, Paris, *Aluminiumlegierung mit überwiegendem Gehalt an Aluminium.* Die Legierung besteht aus 900 Teilen *Aluminium*, 50 Tln. *Wismut*, 25 Tln. *Eisen* u. 25 Tln. *Nickel*; dieselbe bildet ein auſserordentlich widerstandsfähiges, schwer oxydierbares, gut elektrisch leitendes und sehr leichtes Metall, welches leicht lötbar ist, und zwar am besten mittels eines Lotes, welches die Legierung selbst zur Grundlage hat.

Kl. 48b. Nr. 133911 vom 13/9. 1901. [1/9. 1902].

Albert Kogel, Stuttgart, *Verfahren zum dauerhaften Verzinnen von Kupfer- und Messinggegenständen.* Auf eine gegebenenfalls durch nochmaliges Beizen, Verzinnen und Ausglühen des zu verzinnenden Gegenstandes hergestellte, harte Grundverzinnung wird eine Glanzverzinnung in bekannter Weise aufgetragen. Die beispielsweise auf diese Weise *verzinnten Kochgeschirre* zeichnen sich nicht nur durch hohen Glanz wie die gewöhnlich verzinnten Geschirre aus, sondern auch durch groſse Haltbarkeit.

Kl. 48b. Nr. 134594 vom 1/8. 1901. [4/9. 1902].

Sherard Cowper-Coles & Co., Lim., London, *Verfahren zum Verzinken metallischer Gegenstände.* Die Verzinkung geschieht in der Weise, daſs man auf die zu verzinkenden Flächen pulverförmiges *Zink* im teilweise oxydierten Zustande, z. B. *Zinkstaub*, mit oder ohne Beimengung einer geringen Menge Kohlenstoff bringt und sie alsdann der Einw. von Hitze zweckmäſsig in einem geschlossenen Behälter aussetzt. Der auf diese Weise erhaltene Zinküberzug soll eine Reihe Vorzüge vor den auf die bisher übliche Weise erhaltenen Überzügen besitzen.

Kl. 53c. Nr. 133980 vom 24/11. 1900. [2/9. 1902].

Hermann von Rom, Stuttgart, *Verfahren zum Konservieren von Fleisch.* Bei der Herstellung von *Pökel-* oder *Büchsenfleisch* wird der *Pökellake*, bezw. dem in den Büchsen enthaltenen *rohen Fleisch* ein Aufguſs von *chinesischem Thee (Thea chinensis)* zugesetzt, wodurch nicht nur die Konservierung unterstützt, sondern auch der Wohlgeschmack der Konserven erhöht werden soll.

Kl. 53e. Nr. 134186 vom 21/11. 99. [5/9. 1902].

Friedrich Joseph Freiherr von Mering, Halle (Saale), *Verfahren zur Herstellung eines Nahrungsmittels aus Molke.* Um aus *Molke* (durch *Lab* gewonnener) eine Konserve für Nahrungszwecke durch Eindampfen herzustellen, ist es nötig, das durch den Einfluſs der S. beim Kochen in Form von Gerinnsel zur Ausfällung kommende *Laktalbumin* in Lsg. zu erhalten. Dies geschieht nun während des Eindampfens u. Sterilisierens durch einen Zusatz von *Milch*, wodurch die Gerinnung des *Molkeeiweiſses* verhindert wird.

Kl. 53i. Nr. 134697 vom 2/3. 1901. [5/9. 1902].

Chemische Fabrik Helfenberg Akt.-Ges. vorm. Eugen Dieterich, Helfenberg b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung eines keimfreien, diastasereichen Nährpräparates aus Malzauszügen und Milch.* Die Herst. dieses Nährpräparates geschieht in der Weise, daſs man einen durch Digestion bei etwa 60° gewonnenen diastasereichen Malzauszug sterilisiert, den Malzrückstand zwecks Gewinnung der Extraktstoffe bei etwa 100° mit W. behandelt, dieses Extrakt mit Milch vermischt und das Gemisch sterilisiert und eindampft, worauf das so erhaltene Prod. mit dem diastasereichen, sterilisierten Malzauszug versetzt und das Ganze im Vakuum bei niederer Temperatur in bekannter Weise eingedampft wird. Auf diese Weise wird ein völlig keimfreies und doch an aktiver Diastase reiches Endprod. erhalten.

Kl. 89k. Nr. 134301 vom 30/5. 1901. [4/9. 1902].

Société anonyme „Trust chimique", Lyon, *Verfahren zum Löslichmachen von Stärke mittels Persulfats.* Bei der Behandlung der Stärke mit *Persulfat* in Ggw. von W. wird diese durch den aus dem Persulfat gemäſs der Gleichung:

$$S_2O_8(NH_4)_2 + H_2O = 2SO_4H\cdot NH_4 + O$$

frei werdenden, also im Entstehungszustand befindlichen Sauerstoff schon in der Kälte in die l. Modikation übergeführt, wodurch sich das neue Verf. vor den bekannten vorteilhaft unterscheidet. Das nach diesem Verf. gewonnene, durch Auswaschen vom gebildeten Ammoniumbisulfat befreite Prod. besitzt die technisch wesentlichen Eigenschaften der Gelatine und kann dieselbe vollkommen ersetzen. Mit W. erhitzt, verflüssigt es sich allmählich vollständig u. giebt eine vollkommen durchsichtige, farblose Lsg., welche beim Abkühlen zu einer gelatineartigen M. erstarrt. Es wird mit Vorteil, z. B. zum *Schlichten* in der Textilindustrie, verwendet und vermag das *Glycerin* in diesem Industriezweig vollkommen zu ersetzen.

Schluſs der Redaktion: den 1. September 1902.

Hopkins, P. 826. 832.
Humfrey, J. C. W. 779.
Jacchia, A. 799.
Jamieson, G. S. 788.
Job, R. 831.
Johnson, T. B. 792.
Jowett, H. A. D. 803.
Knight, W. C. 832.
Kochs, E. 831.
Koninck, L. L. de 822.
Kühl, H. 810.
Kurajeff, D. 810.
Lang, W. R. 821.
Lehmann, O. 816.
Lemoult, P. 798.
Leperre, F. 819.
Lesage 813.
Luther, R. 779.
Macdougald, G. 824.
Meisenheimer, J. 800.
Moll, L. 812.
Müller, W. 786.
Munson, L. S. 826.
Nikaido, Y. 820.
Pfaundler, M. 809.
Potter, C. E. 803.
Pozzi-Escot, E. 828.
Quesneville, G. 824.
Rabe, P. 784.
Racine, R. 823.
Raczkowski, S. de 824.
Richmond, H. D. 814.
Rideal, S. 819.
Ries, A. 780.
Robertshaw, C. D. 828.
Rockwell, G. W. 787.
Rösler, H. 817.
Samuely, F. 805.
Schröder, R. 807.
Seyfert, F. 831.
Slavík, F. 779.
Sommerfeldt, E. 815.
Stafford, O. F. 787.
Steiger, G. 818.
Svoboda, H. 825.
Tafel, J. 777.
Thomann, J. 812.
Tocher, J. F. 827.
Tolman, L. M. 826.
Torrey, H. A. 790.
Troeger, J. 795.
Umney, J. C. 798.
Vail, C. E. 795.
Vorländer, D. 818.
Walker, J. H. 826. 828.
Wangerin, A. 818.
Warburton, G. 826.
Wedekind, E. 777. 786.
Wharton, F. M. 813.
Wheeler, H. L. 788. 792.
Winterstein, E. 807.
Woodman, A. G. 819.
Zega, A. 829.
Zimányi, K. 817.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 8. September 1902.

40a. P. 12674. **Antimonlaugerei**, Verfahren der — mit Sulfiden oder Polysulfiden des Calciums oder Magnesiums. Jarig Philippus van der Ploeg, Haag, Niederl. 21/6. 01.

57b. F. 13911. **Gelatinepapier**, Verfahren zur Herstellung eines haltbar chromierten lichtempfindlichen —. Fabrik Technischer Papiere Arndt & Troost, Frankfurt a. M. 9/3. 01.

80b. B. 27802. **Geräte**, Verfahren zur Herstellung von — der chemischen Industrie aus Korund. Deutsche Steinzeugwarenfabrik für Canalisation und Chemische Industrie, Friedrichsfeld. 8/10. 01.

11. September 1902.

12o. B. 29872. **Kohlenwasserstoffe**, Verfahren zur Herstellung von hochgeschwefelten — aus den durch trockene Destillation von Säureabfalltheer mit Erdalkalioxyden gewonnenen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen. John E. W. Bengough, Wien. 19/8. 1901.

12q. C. 10385. **p-Amidotolyl-p-oxyphenylamin**, Verfahren zur Darstellung von —. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 14/12. 1901.

12q. D. 11226. **Dioxynaphtacenchinon**. Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Chr. Deichler, Berlin und Dr. Ch. Weizmann, Genf. 13/9. 1900.

Klasse:

12q. D. 11579. **Naphtacenchinonderivate**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. D. 10969. Dr. Chr. Deichler, Berlin und Dr. Ch. Weizmann, Genf. 13/9. 1900.

22d. B. 30609. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung substantiver grüner —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 18/12. 1901.

39b. B. 29485. **Kaltvulkanisieren**, Verfahren zum — von Kautschuk bzw. Kautschukgegenständen. Friedr. Boegel. Altötting. 18/6. 1901.

40a. C. 10227. **Alkalimetall**, Verfahren zur Darstellung von —. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 22/10. 1901.

40a. S. 15981. **Sulfatisierung**, Verfahren der trockenen — von Erzen, welche die Schwermetalle Eisen, Nickel, Kupfer, Silber als Schwefel- und Arsenverbindungen, die Leichtmetalle Magnesium, Aluminium und Alkalimetalle in oxydischen, kieselsauren oder kohlensauren Verbindungen enthalten; Zusatz z. Pat. 130298. Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin. 27/1. 1902.

85b. O. 3811. **Wasser**, Vorrichtung zur Reinigung von — mittels Ozon. Dr. Marius Otto, Neuilly, Seine, Frankr. 15/12. 1899.

R. FRIEDLAENDER & Sohn, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

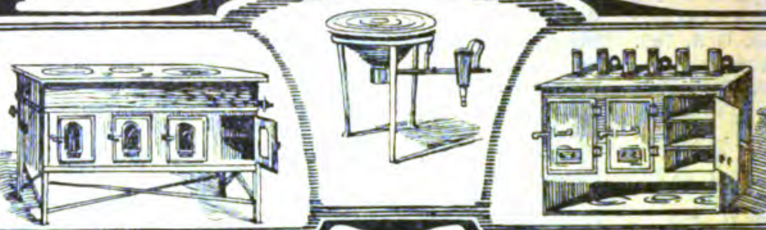
No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.

Gesucht

tiefschwarze, mattglänzende Masse zum Verbessern fehlerhaften Leders **auf steifer Unterlage,** darf nicht auffallend zusammentrocknen, nicht platzen oder Flecke machen, muss sich heiss prägen lassen, ohne zu kleben und etwas geschmeidig bleiben. Gef. Off. an Grenadier 119, Berlin, Hauptpostlagernd.

Nikotin. Inserent wünscht mit einem Chemiker in Verbindung zu treten, welcher mit der Wiedererlangung des Nikotin aus Tabak oder Tabak-Extrakt gründlich vertraut ist. 90%—95% Reinheit muss garantirt werden. Off. mit Beding. sub **H. S. 7329** an **Rud. Mosse, Berlin SW.**

Patent-Bureau Richard Lüders
Patentanwälte Dr. B. Alexander-Katz und A. Ohnimus.
GÖRLITZ. BERLIN NW. 7, MITTELSTR. 24.



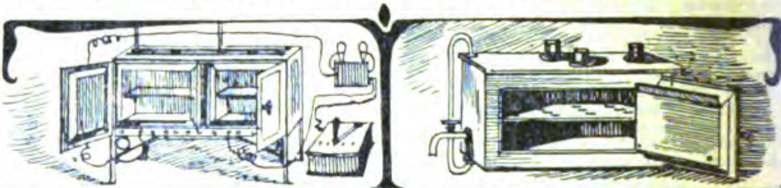
H. Hanfland.

Gegr. 1865. Berlin NO. 43. Friedenstr. 108.

Fabrik chemischer und bacteriologischer Apparate.

Ältestes Etablissement für die Herstellung von Trockenschränken, Dampftrockenschränken, allen Metallgegenständen f. den Gebrauch in Laboratorien.

Electrisch geheizte Trockenschränke (D. R. G. M.).

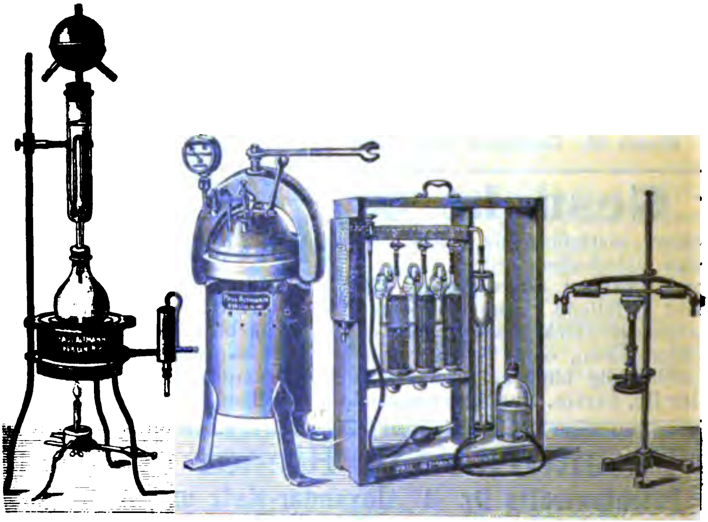


Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Theil: Dr. Hesse, Leipzig.

Nr. 13. 1902. Bd. II.
S. 837—868.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Leipzig, Kaiser Wilhelmstr. 26b, II.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Charlottenburg. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. Henle in Hattenheim. — Dr. Hönigsberger in Berlin. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Rud. Wegscheider, Über die stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren 837.

Anorganische Chemie. Fr. Riedel, Die Theorie des Bleikammerprozesses 838. — L. Vanino, Über den Arsenwasserstoff 838. — Paul Rohland, Über den Gips 839. — Otto Pfeiffer, Verhalten des Chlormagnesiums im Flusswasser 839. — L. Holborn und F. Henning, Zerstäubung und Rekrystallisation der Platinmetalle 840.

Organische Chemie. E. Friedmann, Konstitution des Eiweißcystins 840. — C. Neuberg u. H. Wolff, Über eine neue Oxyaminosäure 841. — M. Krüger u. J. Schmid, Der Abbau des Theophyllins, 1,3-Dimethylxanthins, im Organismus des Hundes 841. — Arnaldo Piutti und E. Comanducci, Über die Säuren von Bignonia Catalpa 841. — O. Wallach, Zur Kenntnis der Terpene etc. 841. — L. Balbiano u. V. Paolini, Oxydation mit Quecksilberacetat 843. — C. Neuberg u. W. Neimann, Synthese der Euxanthinsäure 844. — Ernst Schmidt, Über das Scopolamin etc. 844.

Physiologische Chemie. Alfred C. Croftan, Über eine chemische Methode, Hypernephrome der Niere von anderen Nierengeschwülsten zu unterscheiden 845. — J. Butza, Eine neue praktische Unterscheidung von Menschen- und Tierblut 845. — Hermann Jaeckle, Zusammensetzung des menschlichen Fettes etc. 846. — E. Riegler, Eine neue Reaktion im Harne von Diabetikern, welche Acetessigsäure ausscheiden 846. — E. J. Spriggs, Eine neue Methode der Pepsinwirkung 847. — Otto Cohnheim, Trypsin und Erepsin 847. — Leo Pollak, Über das Schicksal der Rhodanate im tierischen Organismus 848.

Pharmazeutische Chemie. P. Schindler, Zum Nachweis von Bombaymacis 849. — Neue Arzneimittel etc. 849.

Mineralogische und geologische Chemie. A. Sachs, Über die Krystallform des Rotnickelkieses 850. — J. E. Edgren, Melanterit von Falun 850. — J. H. L. Vogt, Platingehalt im norwegischen Nickelerz 850. — S. Franchi, Über Feldspaturalitisierung der Natronthonerdepyroxene aus den eklogitischen Glimmerschiefern der Gebirge von Biella 850. — A. P. Coleman, Nephelin- und andere Syenite bei Port Coldwell, Ontario 851. — A. Bodmer-Beder, Der Malencoserpentin etc. 852. — H. Warth, Die Bildung des Aragonits 852. — F. Rinne, Koenenit 852; Arsensulfurit 853. — F. Zambonini, Über den Guarinit 853;

Ein Natronpyroxen etc. 854; Kurzer Beitrag zur chemischen Kenntnis einiger Zeolithe der Umgegend Roms 854. — R. T. Hill, Das Ölgebiet von Beaumont etc. 855. — W. Liebenam, Vorkommen und Gewinnung von Gold in Niederländisch-Ost-Indien 855. — L. Mrazec, Geologische Einteilung der Petroleumfelder Rumäniens 856. — E. D. Levat, Praktischer Führer zur Aufsuchung und Ausbeutung des Goldes in Französisch Guyana 856.

Analytische Chemie. A. Grittner, Bestimmung des Kalkes und der Magnesia in Wasser 857. — Otto Schmatolla, Calciumcarbonat in der Sättigungsanalyse 857. — K. Friedrich, Maßanalytische Bestimmungsmethode des Selens 857. — H. A. Weber, Über die Aufschließung der Silikate durch Borsäureanhydrid etc. 858. — F. Seiler u. A. Verda, Über die quantitative Bestimmung des Eisens 859. — A. Beythien, Zur Bestimmung der Borsäure in Margarine 860. — G. Gittelmacher-Wilenko, Zur Bestimmung der Xanthinkörper etc. im Harne 860. — Adolf Jolles, Quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn 860. — Carl Arnold u. Curt Mentzel, Die quantitative Bestimmung des Harnstoffs nach Folin etc. 861. — Richard Kissling, Zur Bestimmung der Viskosität von Schmierölen 861.

Technische Chemie. Otto Mühlhaeuser, Zur Geschichte der Entdeckung des Siliciumcarbids etc. 862. — F. Haber, Über Aluminiumdarstellung 862. — W. Rosenhain, Die Umkrystallisation des Platins 863. — P. Schestakoff, Über den Gehalt an freien Fettsäuren natürlicher Fette und Öle 863. — M. Tortelli u. A. Pergami, Über das mittlere Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren von Fetten 863. — R. Namias, Einwirkung verschiedener Chromverbb. auf die Gelatine etc. 864. — J. F. Hoffmann, Zur Theorie der Steinkohlenbildung 865. — **Patente** 865.

Namenregister.

Arnold, C. 861.
Balbiano, L. 843.
Beythien, A. 860.
Bodmer-Beder, A. 852.
Bötticher, H. 842.
Butza, J. 845.
Cohnheim, O. 847.
Coleman, A. P. 851.
Comanducci, E. 841.
Croftan, A. C. 845.
Edgren, J. E. 850.
Franchi, S. 850.
Friedmann, E. 840.
Friedrich, K. 857.
Gittelmacher-Wilenko, G. 860.
Grittner, A. 857.
Haber, F. 862.
Henning, F. 840.
Hill, R. T. 855.
Hoffmann, J. F. 865.
Holborn, L. 840.
Jaeckle, H. 846.
Jolles, A. 860.
Kissling, R. 861.
Krüger, M. 841.
Levat, E. D. 856.
Liebenam, W. 855.
Luzzi, E. 844.
Mentzel, C. 861.
Mrazec, L. 856.
Mühlhaeuser, O. 862.
Namias, R. 864.
Nardacci, A. 844.
Neimann, W. 844.
Neuberg, C. 841. 844.
Paolini, V. 843.
Pergami, A. 863.
Pfeiffer, O. 839.
Piutti, A. 841.
Pollak, L. 848.
Riedel, F. 838.
Riegler, E. 846.
Rinne, F. 852. 853.
Rohland, P. 839.
Rosenhain, W. 863.
Sachs, A. 850.
Schestakoff, P. 863.
Schindler, P. 849.
Schmatolla, O. 857.
Schmid, J. 841.
Schmidt, E. 844.
Seiler, F. 859.
Speranski, N. 843.
Spriggs, E. J. 847.
Thölke, F. 842.
Tortelli, M. 863.
Vanino, L. 838.
Verda, A. 859.
Vogt, J. H. L. 850.
Wallach, O. 841.
Warth, H. 852.
Weber, H. A. 858.
Wegscheider, R. 837.
Wolff, H. 841.
Zambonini, F. 853. 854.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 15. September 1902.

12 o. C. 9858. **Alkohole**, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von — bzw. Aldehyden oder Ketonen aus Salzen von Carbonsäuren. Dr. Martin Moest, Höchst a. M. 11/5. 1901.

12 o. F. 15517. **Pseudojonon**, Verfahren zur Darstellung von — durch Kondensation von Citral mit Aceton unter Ausschluss von Wasser. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 21/10. 1901.

12 p. F. 15514. **4,5-Diamido-2,6-dioxypyrimidin**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 18/10. 1901.

12 p. F. 15711. **Atropiniumalkylnitrate**, Verfahren zur Darstellung der —; Zus. z. Anm. F. 15637. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 16/12. 1901.

12 p. F. 15753. **Theophyllin**, Verfahren zur Darstellung von — bzw. dessen Alkalisalzen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 31/12. 1901.

32 b. Z. 3511. **Goldrubinglas**, Verfahren zur Herstellung von massivem — aus barythaltigen Glassätzen. Dr. Richard Zsigmondy, Jena. 3/3. 1902.

18. September 1902.

8 k. F. 12265. **Türkischrot**, Verfahren zur Herstellung von — od. Türkischrosa. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 3/10. 1899.

Klasse:

8 k. F. 15897. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zum Drucken mit — ohne Schwärzung der Druckwalzen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 4/2. 1902.

12 i. E. 7817. **Phosphoroxychlorid**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. G. Erdmann, Opladen, Rhld. 15/8. 1901.

12 o. F. 13592. **Dinitrodiamidoanthrachinondioxaminsäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 10/12. 1900.

12 q. H. 27027. **Methylendianthranilsäure**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr Gustav Heller, Erlangen. 18/11. 1901.

22 c. F. 15987. **Gallocyaninfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von violettblau bis blau färbenden —; Zus. z. Pat. 104625. Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel u. Hüningen i. E. 8/3. 1902.

22 c. F. 15988. **Gallocyaningruppe**, Verfahren zur Darstellung von Leukofarbstoffen der —; Zus. z. Pat. 77452. Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel und Hüningen i. E. 3/3. 1902.

80 b. H. 25285. **Marmor**, Verfahren zum Färben von —, Zement u. dgl. Ernst Eberhard Hippe, Kopenhagen. 24/1. 1901.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band II. Nr. 13. 24. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rud. Wegscheider, *Über die stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren.* Die zweibasischen SS. verhalten sich bei höheren Konzentrationen wie einbasische SS., indem sie zunächst nur nach dem Schema zerfallen:

$$SH_2 = SH' + H^{\cdot}.$$

Erst bei weiterer Verdünnung erfolgt daneben die zweite Dissociation:

$$SH' = S'' + H^{\cdot}.$$

Zur Bestimmung der zweiten Dissociationskonstante entwickelt der Vf. die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der ersten Dissociationskonstante und den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen H, SH', S''. Die Gleichungen für die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen aus den Überführungszahlen und dem Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung gelten in gleicher Form für ein- oder mehrwertige Ionen u. sind von Annahmen über die Wertigkeit der Ionen unabhängig. Die Wanderungsgeschwindigkeit mehrwertiger Anionen der Carbonsäuren von gröfserer Atomzahl ist ebenso wie die der einwertigen Anionen im wesentlichen nur von der Zahl, nicht von der Stellung der Atome abhängig. Bei gleicher Atomzahl ist die Wanderungsgeschwindigkeit der mehrwertigen Ionen geringer als die der einwertigen. Man kann sich vorstellen, dafs infolge der Abstofsung gleichnamiger Ladungen das Volum eines Ions um so gröfser ist, je mehr Ladungen es enthält.

Unsymmetrische zweibasische SS., z. B. solche, bei denen das erste Wasserstoffatom von einer Carboxylgruppe oder einer Sulfonsäuregruppe abgespalten werden kann, lassen sich im wesentlichen in gleicher Weise aus den Leitfähigkeiten berechnen wie symmetrische, solange es nur auf die Gesamtkonzentration der einwertigen Ionen ankommt. Die Konstanten der zweiten Dissociationsstufe werden aus dem Leitvermögen der folgenden zweibasischen u. dreibasischen SS. berechnet: *Diglykolsäure*, *Thiodiglykolsäure*, *Dithiodiglykolsäure*, *Sulfodiessigsäure*, *α-Sulfodipropionsäure*, *α-Sulfopropionessigsäure*, *Korksäure*, *Azelainsäure*, *Malonsäure*, *Benzalmalonsäure*, *Dibenzylmalonsäure*, *Chlormalonsäure*, *Äpfelsäure*, *inaktive Äpfelsäure*, *Rechtsweinsäure*, *Linksweinsäure*, *Traubensäure*, *Chlorbernsteinsäure*, *Brombernsteinsäure*, *Brombrenzweinsäure*, *β-Äthylbrombernsteinsäure*, *α-Äthylbrombernsteinsäure*, *Maleïnsäure*, *Fumarsäure*, *Mesakonsäure*, *α-Oxycamphoronsäure*, *α-Oxy-i-cinchomeronsäure*, *Papaverinsäure*, *3-Nitrophtalsäure*, *4-Nitrophtalsäure*, *3,6-Dichlorphtalsäure*, *Uvitinsäure*, *Oxyterephtalsäure*, *Bromterephtalsäure*, *Nitroterephtalsäure*, *β-Oxycamphoronsäure*, *Akonitsäure*, *Butenyltricarbonsäure*, *1,1,2-Trimethylentricarbonsäure*. Die Zahlen stimmen der Gröfsenordnung nach mit den aus der Zuckerinversion durch die Legg. der sauren Salze berechneten überein. Eine genauere Übereinstimmung wird verhindert, einmal durch die Unsicherheit der Leitfähigkeitsmessungen u. der Konstanten der ersten Dissociation, zweitens durch Fehler in der Berechnung der Werte aus der Zuckerinversion. Man kann bis zu einem gewissen Grade auch

die Konstanten der zweiten Dissociationsstufe aus Faktoren berechnen, die den Einflufs der Natur und Stellung der Substituenten ausdrücken. Für diejenigen Substituenten, die selbst nicht dem Einflufs anderer Substituenten als dem der Carboxylgruppe unterliegen, müssen die Faktoren für die erste und für die zweite Konstante gleich sein. Es ergeben sich hieraus gewisse Beziehungen zwischen den Konstanten beider Dissociationsstufen derselben S., die durch die gefundenen Werte eine rohe Bestätigung erfahren. Einfache Regeln für den Einflufs der Konstitution auf die Konstanten der zweiten Dissociationsstufe, wie sie Noyes (Z. physik. Ch. **11**. 495; C. **93**. II. 140) und Smith (Z. physik. Ch. **25**. 144. 217; C. **98**. I. 654. 767) aufgestellt haben, haben keine allgemeine Gültigkeit. Es scheint, dafs beim Eintritt von Alkylen in die Malonsäure Lageänderungen der Carboxyle eintreten, die durch die üblichen Strukturformeln nicht ausgedrückt werden. (Monatshefte f. Chemie **23**. 599—668. Wien.) Bodländer.

Anorganische Chemie.

Fr. Riedel, *Die Theorie des Bleikammerprozesses*. Vf. repliziert auf die Ausführungen von Lunge (S. 307) u. Haagn (S. 307). Von einem Temperaturoptimum des Bleikammerprozesses schlechthin kann nicht gesprochen werden. Je höher die Temperatur ist, bei welcher der Prozefs durchgeführt wird, desto gröfser ist bei erreichtem Gleichgewicht der Betrag an unverbundener schwefliger S., Sauerstoff u. W. Mit Hinblick auf diese Thatsache allein müfste man also den Prozefs bei möglichst niedriger Temperatur durchführen. Andererseits nimmt aber die Geschwindigkeit jeder Rk. mit steigender Temperatur rapid zu, und aus diesem Grunde allein müfste man die Rk. bei möglichst hoher Temperatur betreiben. Beiden Forderungen wird man gerecht, indem man ein bestimmtes Temperaturoptimum nicht überschreitet. Aufserdem hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der reagierenden Substanzen ab. Das Temperaturoptimum wird daher für jede Verdünnung einzeln durch Verss. zu ermitteln sein u. mufs vom Fabrikanten nach den jeweiligen Markt- u. Konkurrenzverhältnissen anders bestimmt werden. Von einer Konstanz des Temperaturoptimums in dem Sinne, wie es vielen Technikern vorzuschweben scheint, kann daher nicht die Rede sein. Eine möglichst isotherme Durchführung des Bleikammerprozesses beim Temperaturoptimum ist nicht erstrebenswert, da am Anfang des Prozesses eine bestimmte höhere Temperatur unbedingt vorteilhaft und zeitersparend ist. (Z. f. angew. Ch. **15**. 858—64. 26/8.) Woy.

L. Vanino, *Über den Arsenwasserstoff*. Vf. giebt eine kurze Übersicht über die Litteratur des Arsenwasserstoffs. Eine Lücke findet sich noch über die Einw. von Zinn und Salzsäure in der Kälte. Vf. hat gefunden, dafs reinstes, granuliertes, breit gehämmertes Zinn und 100 ccm konz. HCl aus 0,02 g As_2O_3 in der Kälte im Marsh'schen App. schon nach kurzer Zeit einen Arsenspiegel liefern. Zusatz von Platin oder Kupfersulfat begünstigt die Entw. von AsH_3, so dafs noch 0,0001 g As_2O_3 einen erkennbaren Arsenspiegel gaben. Aluminium u. Salzsäure liefsen noch 0,0001 As_2O_3, Blumendraht noch 0,00005 g As_2O_3 erkennen. Die Temperaturen bei den Verss. schwankten zwischen 25—50°, die verwendete Salzsäure war von verschiedener Konzentration. So erwies sich bei Zinn die Anwendung einer ungefähr 38%igen als am zweckmäfsigsten, bei Aluminium eine stark verd., bei Eisen eine etwa 20%ige S.

Der Arsenwasserstoff mufs als eines der stärksten Gifte bezeichnet werden. Vf. führt eine Reihe bekannt gewordener Vergiftungsfälle durch AsH_3 auf, allermeist durch Einatmen des aus Zink u. Schwefelsäure oder Salzsäure entwickelten Wasserstoffs. Eine schärfere Kontrolle des Höchstgehaltes der Handelssäuren wäre empfeh-

lenswert, so dafs nur ein gewisser Höchstgehalt zuzulassen ist. (Z. f. angew. Ch. **15**. 856—58. 26/8.) Woy.

Paul Rohland, *Über den Gips.* Es ist auffallend, dafs in den gebräuchlichen anorgan. Lehrbüchern über einen in chem.-physikal. Beziehung so interessanten und technisch höchst wichtigen Stoff, wie den Gips, sehr kurze, mitunter nicht ganz zuverlässige Angaben zu finden sind. Vf. belegt diese Behauptung durch mehrere Beispiele, u. a. wird die Umwandlungstemperatur des Dihydrats in das Hemihydrat um 30° verschieden angegeben. Man hat fünf Modifikationen des Gipses zu unterscheiden: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, Dihydrat, bis 107° bestehend, $CaSO_4$, Anhydrit, $CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$, Hemihydrat, 107—130°, sogen. Stuckgips, $CaSO_4$, totgebrannter Gips, 130—525°, $CaSO_4$ über 525°, hydraulische Modifikation oder Estrichgips. Bezüglich des Stuckgipses hat Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2831; C. **1900**. II. 1138 und Zeitschrift für Baumaterialienkunde **6**) eingehende Unterss. in qualitativer u. quantitativer Beziehung über den Einflufs positiver und negativer Katalysatoren auf seine Hydratationsgeschwindigkeit angestellt. In Ggw. von Salzen, welche eine Löslichkeitsvermehrung hervorrufen, findet eine Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit statt, deren gröfster Wert dem Maximum der Löslichkeit des Gipses in Anwesenheit ein und derselben Elektrolyten entspricht; vgl. Cameron und Seidell (The Journ. of Physical Chem. **5**. 643 u. **6**. 50; C. **1902**. I. 558 u. 1041); darüber hinaus findet eine Abnahme statt. Auch Vf. glaubt, dafs die Erhärtung nicht nur auf eine blofse Verfilzung der Gipskrystalle zurückzuführen ist, sondern auf B. von Krystallen der Hexahydroxylschwefelsäure; vergl. Zulkowski (Chem. Ind. **22**. 22. 349; C. **99**. II. 602). Die Änderungen der Eigenschaften des Gipses bei den verschiedenen Temperaturen dürften auf molekularen Umlagerungen beruhen, so dafs die bei 130—525° völlig geschlossenen Molekularkomplexe bei 525° wieder aufgeschlossen u. reaktionsfähig werden.

Im Kesselstein ist der Gips als Hemihydrat vorhanden, welches sich aber nach van't Hoff (Z. anorg. Ch. **29**. 173) in einem metastabilen Gleichgewicht befindet, da, wenn Anhydrit zugegen ist, die Umwandlung in diesen mit gröfserem Druck bei sehr viel niedrigerer Temperatur erfolgt. Die Zus. des Kesselsteins ändert sich demnach mit den in den Kesseln herrschenden Drucken u. Temperaturen. (Chem.-Ztg. **26**. 804—6. 27/8.) Woy.

Otto Pfeiffer, *Über das Verhalten des Chlormagnesiums im Flufswasser.* H. Erdmann hat Z. f. angew. Ch. **15**. 449; C. **1902**. I. 1347 Beobachtungen über die Selbstreinigung der Flüsse von Chlormagnesium mitgeteilt, deren Schlufsfolgerungen Vf. nicht unwidersprochen lassen kann. Bei den Laboratoriumsverss. mit Schlammw. verschiedener Flüsse und Chlormagnesium, bei welchen Saale- und Bodewasser am stärksten wirkten, mufs direkt ein Versehen vorgekommen sein, da Erdmann kurz vorher als bemerkenswert hervorhebt, dafs der Schlamm der Saale und der Bode, welche in ihrem Laufe bereits viel Chlormagnesium aufnehmen, weniger wirksam erscheint, als derjenige der Spree und Elbe. Eine Nachprüfung der Verss. mit Trübwasser der Saale durch den Vf. hat eine Änderung des Chlormagnesiums nicht ergeben. Ferner zeigt sich auch bei Erdmann keinerlei Anhäufung von Magnesia im Schlamme. Ob die Härte chlormagnesiumhaltiger Gewässer stromab ziemlich schnell abnimmt, wie Erdmann behauptet, ist durchaus unerwiesen u. kann durch unübersehbare Zuflüsse von Grundwasserströmen, wie die Wasserbewegung der Flüsse verursacht sein. Bezüglich der Magnesiumabnahme in der Schlenze hat sich Erdmann verrechnet, auch liegen durch das Rothenburger Wehr hier ganz besondere Verhältnisse vor. Von der Selbstreinigung der Flüsse von Chlormagnesium als einer allgemeinen Erscheinung zu sprechen, ist verfrüht. (Z. f. angew. Ch. **15**. 845—47. 26/8. Städt. Gas- u. Wasserwerke. Magdeburg.) Woy.

L. Holborn und **F. Henning**, *Zerstäubung und Rekrystallisation der Platinmetalle.* Um die Vermutung zu prüfen, dafs die Änderung von Thermoelementen mit einer Pt-Ir-Legierung auf die Zerstäubung dieser Legierung zurückzuführen ist, haben die Vff. das Verhalten sowohl der reinen Metalle Pt, Rh, Ir, Pd, wie einiger Legierungen (90Pt·10Rh, 90Pt·10Ir, 80Pt·20Ir, 70Pt·30Ir, 60Pt·40Ir, 90Ir·10Ru) bei hohen Temperaturen untersucht. Dünne, 5 mm breite Blechstreifen wurden durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht; die (mittels eines optischen Pyrometers bestimmte) Temperatur war mit Ausnahme des Pd, das seines tiefer gelegenen F. wegen nicht ganz so stark erhitzt werden konnte, nahe dem F. des Pt (gegen 1500°). Während die meisten Metalle der Pt-Gruppe ziemlich übereinstimmend nach ein- oder mehrstündigem Erhitzen nur geringe Gewichtsverluste aufwiesen, erfuhren Ir u. seine Legierungen trotz ihres höheren F. eine starke Zerstäubung, die sich schon in dem auftretenden Metallnebel verriet; mit der allmählichen Abnahme des Ir-Gehaltes an der Oberfläche wird auch der Betrag der Zerstäubung geringer. Diesem verschiedenen Verhalten entsprechend zeigten zwei Thermoelemente aus Pt u. Pt-Ir nach achtstündigem, elektrischem Erhitzen auf Weifsglut eine Abnahme der Thermokraft um 6, bezw. 14%, während die eines Thermoelementes mit Pt-Rh um $^1/_2$% stieg; bei Erhitzung im Ofen sind die Änderungen geringer. — Die Erhitzung der Platinmetalle bewirkt eine Erhöhung der Biegsamkeit (mit Ausnahme des Ir-Ru) u. das Auftreten krystallinischer Struktur, die sich in einem Netzwerk von zarten Linien verrät und namentlich nach dem Ätzen mit heifsem Königswasser (bei Rh schon infolge der bei der Abkühlung eintretenden Oxydation der Oberfläche) deutlich zeigt. Betreffs der Einzelheiten, die durch Figuren veranschaulicht werden, sei auf das Original verwiesen. Bei den Pt-Ir-Legierungen werden die Linien des Netzwerkes um so breiter, je weiter die Zerstäubung fortschreitet. — Auch Bleche von Au und Ag zeigen nach längerem Erhitzen (100° unter den betreffenden FF.) deutlich ein krystallinisches Gefüge. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1902**. 936—43. 30/8. [24/7.] Berlin. Physikalisch-technische Reichsanstalt.) Mittasch.

Organische Chemie.

E. Friedmann, *Über die Konstitution des Eiweifscystins.* Das Cystin, bezw. Cysteïn stellt die regelmäfsig im Eiweifs vorkommende Schwefelgruppe vor. Ein Übergang von Cystin in Taurin war aber nach der von Baumann auf Grund der Unters. der Merkaptursäuren angenommenen Konstitution des Cysteïns, als α,α-Aminothiomilchsäure, $NH_2\cdot C{<}^{SH}_{CH_3}{>}COOH$, so gut wie ausgeschlossen. Nach den Unterss., die Vf. demnächst ausführlich mitteilen wird, trifft die Annahme Baumann's für das Eiweifscystin nicht zu; das Eiweifscysteïn ist ein Abkömmling der β-Thiomilchsäure, $CH_2(SH)\cdot CH\cdot(NH_2)\cdot COOH$, welches in Cysteïnsäure [Aminosulfopropionsäure, $(SO_3H\cdot)CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$] übergeführt werden konnte; letztere lieferte bei Abspaltung von CO_2 Taurin. — Demnach ist das Eiweifscystin als ein Derivat der Glycerinsäure, nicht (wie das Merkaptursäurecysteïn) der Brenztraubensäure aufzufassen und steht in nächster Beziehung zum Serin. Es gelang in der That, von der Cysteïnsäure das Kupfersalz einer Substanz zu erhalten, welches in Eigenschaften u. Cu-Gehalt dem Serinkupfer entsprach.

Einzelne Eiweifskörper enthalten eine N-freie, schwefelhaltige Gruppe, die sehr wohl die Muttersubstanz der Merkaptursäuren sein kann. Die α-Thiomilchsäure war ein konstantes Spaltungsprod. des Rinderhorns, der Menschenhaare, Gänsefedern und der Wolle; auch aus käuflichem Blutalbumin wurde α-Thiomilchsäure erhalten. Die Anschauung Baumann's vom chemischen Zusammenhange der Merkaptursäuren und

des Cysteïns der Eiweifskörper mufs daher fallen gelassen werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**. 433—34. Physiol.-chem. Inst. Strafsburg.) Proskauer.

C. **Neuberg** und H. **Wolff**, *Über eine neue Oxyaminosäure.* Vff. haben einen weiteren Vertreter der Oxyaminosäuren, welche als Spaltungsprodd. der Eiweifskörper auftreten, synthetich durch Anlagerung von Blausäure an das gleichfalls als Eiweifsspaltungsprod. oft beobachtete Chitosamin gewonnen. Bei der Verseifung des so entstehenden Nitrils erhielten sie eine S., welche als Homologes des Isoserins von Fischer aufzufassen und, wie dieses durch ein basisches Cu-Salz charakterisiert ist. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **40**. 530. Chem. Lab. pathol. Inst. d. Univ. Berlin.) Prosk.

M. **Krüger** u. J. **Schmid**, *Der Abbau des Theophyllins, 1,3-Dimethylxanthins, im Organismus des Hundes.* Nach Verabreichung von 15,9 g Theophyllinnatrium an einen Hund wurden im Harne desselben 2,13 g unverändertes Theophyllin und 1,99 g 3-Methylxanthin ausgeschieden, aber kein 1-Methylxanthin. Auf wasserfreies Theophyllin berechnet, würden demnach 17,7% davon den Organismus unverändert wieder verlassen, und 17,9% in 3-Methylxanthin verwandelt worden sein.

Vergleicht man damit die Resultate, die mit den verschiedenen Methylxanthinen bei verschiedenen Tierarten erhalten wurden, so ergiebt sich daraus, dafs eine ganze Gruppe chemischer Körper bei verschiedenen Tieren in durchaus verschiedener, aber bei jeder Tierart in einer bestimmten, an einfache Gesetze gebundenen Richtung dem Abbau unterworfen ist, unter B. von Prodd., wie sie in so zahlreicher Menge nach Eingabe irgend einer anderen Verb. kaum gefunden sein dürften. Es ist nicht ausgeschlossen, dafs bei wesentlicher Vergröfserung der Theophyllingabe auch 1-Methylxanthin in fafsbarer Menge erhalten wird. Der Theophyllinvers. am Hunde stellt einen jener von den Vff. erwähnten Grenzfälle vor, in welchen der Abbau der methylierten Xanthine durch das auffallende Hervortreten eines Prod. gekennzeichnet ist, während die Menge eines anderen, gleichfalls möglichen Körpers so gering ist, dafs sie praktisch als Null angesehen werden kann. (Ztschr. physiol. Ch. **36**. 1—12. [26/6. 9/8.] Med. Klin. Breslau.) Proskauer.

Arnaldo Piutti und E. **Comanducci**, *Über die Säuren von Bignonia Catalpa.* (Gaz. chim. ital. **32**. II. 1—16. — C. **1902**. II. 50.) Roth.

O. **Wallach**, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 53. Abhandlung. *Synthesen in der Terpenreihe.* Alkylierte Cyklohexenone, welche eine Äthylenbindung im Ringe enthalten, lassen sich, gleich den gesättigten cyklischen Ketonen verschiedener Ringsysteme (Liebig's Ann. **314**. 147. 168; C. **1901**. I. 389) mit gebromten Fettsäureestern und Zink zur Kondensation bringen; aber die bei Anwendung gesättigter Ketone zunächst auftretenden Oxyester R″ : C(OH)·CH_2·CO_2R sind bei Verwendung der ungesättigten Ketone nicht isolierbar, es finden sich vielmehr an ihrer Statt stets die um 1 Mol. H_2O ärmeren Verbb. vor. Wahrscheinlich verlegt sich die bei H_2O-Abspaltung entstehende Äthylenbindung sogleich in den Kern, so dafs die sich bildenden Säuren als dihydroaromatische aufzufassen sind. Unter geeigneten Bedingungen verlieren diese letzteren CO_2 unter B. dihydrierter Benzolkohlenwasserstoffe, die durch Dehydrierung in Benzolderivate überzuführen sind, und zwar scheint die Leichtigkeit der Wasserstoffabspaltung mit wachsendem Molekulargewicht zuzunehmen und auch durch den Eintritt bestimmter Gruppen, z. B. Isopropyl, erleichtert zu werden. In Übereinstimmung mit diesen Erfahrungen steht das früher schon beschriebene Verhalten des Carvons (a. a. O., S. 391); ebensowenig wie aus diesem läfst sich aus dem Carvenon, dessen Äthylenbindung im Kern liegt, ein Oxyester gewinnen. Dagegen ist Dihydrocarvon mit gesättigtem Ringe zur B. eines beständigen Oxyesters befähigt.

Bezüglich der Ausführung der Synthesen ist erwähnenswert, daſs als Lösungsmittel in manchen Fällen Bzl. mit Vorteil verwendet werden kann; ein Ersatz des Zn durch Mg bietet keinen Vorteil, dagegen scheint manchmal die Anwendung von Al-Spänen empfehlenswert zu sein.

I. Synthese hydroaromatischer und aromatischer Verbindungen aus Cyklohexenonen, mitbearbeitet von **Hans Böttioher.** 1. Synthese von Dihydroxylol u. Dihydrotolylessigsäure aus Monomethylcyklohexenon. Das bei der Kondensation des (nach KNOEVENAGEL, LIEBIG's Ann. **281**. 94 dargestellten) Methylcyklohexenons mit Bromessigester entstehende Reaktionsprod. enthält in der Fraktion Kp_{18}. 125—126° den nicht ganz reinen, ungesättigten *Ester* $C_{11}H_{18}O_2$, der beim Verseifen mittels Na-Methylat die *Dihydro-m-tolylessigsäure*, $C_9H_{12}O_2$ (I.), Nadeln (aus h. A.), F. 170—172°; *Amid*, F. 146—147°, liefert. Bei 4—5-stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 160° geht sie unter CO_2-Abgabe in *Dihydroxylol*, Kp. 133—134°, F. der Dinitroverb. 90—91°, über. — 2. Synthese von Dihydromesitylen und Dihydrodimethylphenylessigsäure aus Dimethylcyklohexenon. Dimethylcyklohexenon (KNOEVENAGEL, LIEBIG's Ann. **281**. 104) liefert gleichfalls bei der Kondensation mit Bromessigester bei Ggw. von Zink sofort den ungesättigten *Ester* $C_{12}H_{18}O_2$ (II.), der beim Kochen mit Na-Methylat *Dimethyldihydrophenylessigsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$, Krystalle (aus h. Methylalkohol oder Aceton), F. 150—152°, Kp_{15}. 170°; F. des *Amids* 126—127°, liefert. Bei 4—5-stündigem Erhitzen auf 200° im geschlossenen Rohre erhält man aus ihr hauptsächlich *Dihydromesitylen*, Kp. 147°, D^{18}. 0,826, während man bei der Dest. mit Natronkalk zu einem Gemenge von Dihydromesitylen und Mesitylen gelangt. — 3. Synthese von Dihydrodimethyläthylbenzol, $C_{10}H_{16}$, und von Dihydromethyläthylphenylessigsäure. *Methyläthylhexenon*, aus *Propylidenbisacetessigester*, Nadeln (aus h. A.), F. 76—78°, durch Kochen mit 10%iger KOH dargestellt, Kp. 232°, Kp_{14}. 102°, kondensiert sich mit Bromessigester bei Ggw. von Zink ebenfalls zu einem ungesättigten *Ester*, $C_{13}H_{20}O_2$ (III.), aus dem beim Verseifen *Dihydromethyläthylphenylessigsäure*, $C_{11}H_{16}O_2$, Nadeln (aus A.), F. 141—143°; *Amid*, F. 123°, entsteht. Die durch mehrstündiges Erhitzen auf 200° im geschlossenen Rohre bewirkte CO_2-Abspaltung führt zu einem, den Terpenen isomeren KW-stoff $C_{10}H_{16}$, dem *Dihydrodimethyläthylbenzol*, Kp. 166°, dem aber beträchtliche Mengen des wasserstoffärmeren Dimethyläthylbenzols beigemengt sind. — 4. Synthese von Dimethylisopropylbenzol. Methylisopropylhexenon reagiert bei Ggw. von Zink am besten in Benzollsg. mit Bromessigester; die bei Verseifung des *Esters* $C_{14}H_{20}O_2$, Kp_{16}. 154—158°, entstehende S. zeigt keinen festen F. u. ist ein Gemisch überwiegend aromatischer Substanz mit wenig hydrierter Verb.; dementsprechend entsteht daraus beim Erhitzen auf 200° im Einschluſsrohre *Dimethylisopropylbenzol*, $C_{11}H_{16}$.

I. $H_3C{\cdot}C:CH$——$C{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H$
$CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH$

II. $H_3C{\cdot}C:CH$——$C{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5$
$CH_2{\cdot}CH(CH_3){\cdot}CH$

II. Synthese homologer Menthene und Terpene, mitbearbeitet von **Fritz Thölke.** 1. Verbindungen aus Menthon. Der bei der Kondensation von Menthon mit Bromessigester mittels Zink bei Ggw. von Bzl. entstehende *Mentholessigester*, $C_{14}H_{26}O_3$ (IV.), Kp_{14}. 150—152°, riecht cedernartig und geht beim Erwärmen mit der doppelten Gewichtsmenge $KHSO_4$ auf 140—150° in den wasserärmeren *Ester* $C_{14}H_{24}O_2$, Kp_{14}. 140—142°, über. Dieser Ester liefert beim Verseifen die ungesättigte

III.
$H_3C{\cdot}C:CH$——$C{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5$
$CH_2{\cdot}CH(C_2H_5){\cdot}CH$

IV.
$CH_2{\cdot}CH(CH_3){\cdot}CH_2$
$CH_2{\cdot}CH(C_3H_7){\cdot}C(OH){\cdot}CH_2{\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5$

Säure $C_{12}H_{20}O_2$, Kp_{16}. 158—163°, aus der man beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 270—280° durch CO_2-Abgabe *Homomenthen*, $C_{11}H_{20}$, Kp. 186—187°, D^{22}. 0,8215, n_D^{22} = 1,4579, erhält, dem wahrscheinlich Formel V. zuzuschreiben ist. — 2. Verbindungen aus Tetrahydrocarvon (Carvomenthon). Der aus Tetrahydrocarvon durch Kondensation mit Bromessigester zu erhaltende *Carvomentholessigester*, $C_{14}H_{26}O_3$ (VI.), Kp_{16}. 162—164°, liefert bei Wasserabspaltung mittels $KHSO_4$

V. $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$ / $CH_2 \cdot CH(C_3H_7) : C \cdot CH_3$ VI. $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CH_2$

einen ungesättigten *Ester* $C_{14}H_{24}O_2$, Kp_{13}. 150—152°, der sich zu einer unter 11 mm Druck bei 166—172° sd. ungesättigten *Säure* $C_{12}H_{20}O_2$, verseifen läßt. Durch Erhitzen entsteht aus dieser der KW-stoff $C_{11}H_{20}$, *Homocarvomenthen*, Kp. 194—196°, D^{20}. 0,8300, n_D^{20} = 1,46187. — 3. Verbindungen aus Carvenon. Carvenon setzt sich mit Zink und Bromessigester sofort zum ungesättigten *Ester* $C_{14}H_{22}O_2$, Kp_{18}. 135—137°, um. Die daraus durch Verseifen gewonnene *Säure*, $C_{12}H_{18}O_2$, hat Kp_{17}. 175—180° (unter teilweiser Zers.) und liefert beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 250—260° einen *Kohlenwasserstoff* $C_{11}H_{18}$, Kp. 194—197°, D^{22}. 0,851, n_D^{22} = 1,4821, der dem Homolimonen sehr ähnlich ist, der aber auch geringe Mengen einer wasserstoffärmeren Verb. enthält. — 4. Verbindungen aus Dihydrocarvon. Der aus *Dihydrocarveolessigester* (LIEBIG's Ann. **314**. 164; C. **1901**. I. 391) darstellbare *Kohlenwasserstoff* $C_{11}H_{18}$ hat im reinen Zustande Kp. 191—192°, D^{20}. 0,8465 und n_D^{20}. = 1,4771.

III. Verbindungen aus Pentanon, mitbearbeitet von **N. Speranski**. Aus Pentanon, Bromessigester u. Zink entsteht als Hauptprod. der Rk. der *Cyklopentanolessigester*, $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, der beim Erhitzen mit $KHSO_4$ in den fl., ungesättigten *Ester* $C_9H_{14}O_2$, Kp_{11}. 82—84°, übergeht. Durch Verseifen erhält man daraus eine unter 11 mm Druck bei 122° sd., fest werdende *Säure* $C_7H_{10}O_2$, Krystalle (aus verd. Methylalkohol), F. 49—50°, die leicht Brom unter B. eines *Dibromids*, $C_7H_{10}O_2Br_2$, F. 88°, addiert; *Amid*, F. 144°. Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglsg. entsteht aus der S. nur eine sehr geringe Menge Pentanon. — Die Unters. wird fortgesetzt. (LIEBIG's Ann. **323**. 135—60. 13/8. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

L. Balbiano u. **V. Paolini**, *Oxydation mit Quecksilberacetat*. Mittels Quecksilberacetat läſst sich (vergl. Vff., Chem.-Ztg. **25**. 932; C. **1901**. II. 1182) die Ggw. von Olefinen in Petroläthern nachweisen, indem das Merkuriacetat dabei zu unl. Merkuroacetat reduziert wird, das Anion —$C_2H_3O_2$ Essigsäure bildet und der übrigbleibende Rest des Wassermoleküls die Doppelbindung der Olefine $>C:C<$ in $>C(OH)—C(OH)<$, bezw. $2>C:O$ verwandelt. Es gelingt auf diese Weise, z. B. noch 1 Tl. *Amylen*, gel. in 1000 Tln. flüssigen Paraffinen oder in Bzl., nachzuweisen. Um die allgemeine Anwendbarkeit dieser Rk. zu prüfen, haben Vff. die Einw. von Quecksilberacetat zunächst auf *Terpene* studiert. Die Oxydation wurde stets bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, zum Unterschied von TAFEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1619), der bereits Quecksilberacetat als Oxydationsmittel angewandt hat, um so molekulare Umlagerungen zu vermeiden.

Experimenteller Teil. I. Pinen. 50 g dieses Terpens, D^{15}_{15}. 0,856, Kp. 155 bis 156°, $[\alpha]_D$ = —40,71° bei 15°, wurden mit 349 g Quecksilberacetat, gelöst in 1400 ccm W., bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Nach etwa 8 Tagen lieſs sich kein Pinen mehr nachweisen. Man dampft ein, filtriert ab und extrahiert wiederholt mit Ä. Der auch von Essigsäure befreite Ätherrückstand ist ein *Dioxypinen* der Zus. $C_{10}H_{18}O_3$, sirupöse, fast farblose Fl. von campherartigem Geruch

Ausbeute etwa 70% des angewandten Pinens). D^{0}_{0}. 1,069, Kp_{8}. 145°, Kp_{30}. 170—171°, l. in W., A., Ä. und Bzl.; die 10%ige Benzollsg. erwies sich optisch inaktiv. Sein Charakter als Ketoalkohol folgt daraus, daſs es mit Hydroxylamin ein *Oxim*, glänzende Plättchen, F. 138,5°, l. in A., mit Semicarbazid ein *Semicarbazon*, weiſse Nadeln, F. 180°, andererseits mit Phenylisocyanat ein *Additionsprodukt*, nadelförmige, zu Rosetten vereinigte Prismen, F. 125°, liefert. Die Verb. $C_{10}H_{16}O_{2}$ enthält noch eine Äthylenbindung, da sie, ebenso wie ihr oben beschriebenes Oxim, noch zwei Atome Brom absorbiert, aber nur eine Carbonyl-, keine Aldehydgruppe, da sie mit fuchsinschwefliger S., Platinschwarz, Silberoxyd etc. nicht reagiert. Bei der Oxydation in saurer Lsg. liefert sie mit $KMnO_{4}$ neben *Aceton* u. viel *Harz* eine *Säure* $C_{8}H_{12}O_{4}$ (Ausbeute 40%), aus w. W. prismatische Nadeln, F., lufttrocken, 68—69°, nach dem Trocknen im Vakuum über $H_{2}SO_{4}$ 89°, die ein wasserfreies Ca-Salz, $(C_{8}H_{11}O_{4})_{2}Ca$, kleine Nädelchen, sll. in W., und beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser ein Ba-Salz der entsprechenden *Oxydicarbonsäure*, $C_{8}H_{12}O_{5}Ba \cdot 2H_{2}O$, bildet. Die S. $C_{8}H_{12}O_{4}$ ist danach als die Laktonsäure *Terpenylsäure* der Formel

$HO_{2}C \cdot CH_{2} \cdot CH \cdot CH_{2} \cdot CH$
$(CH_{3})_{2}C$ ——— O   anzusehen.

II. Anethol. Bearbeitet von A. Nardacci. Das Hauptprod. der Einw. von 1 Tl. Anethol auf 1 Tl. Merkuriacetat ist ein *Glykol*, $CH_{3}O \cdot C_{6}H_{4} \cdot C_{3}H_{5}(OH)_{2}$, Nadeln, F. 98°, der ein *Diacetylprodukt*, $CH_{3}O \cdot C_{6}H_{4} \cdot C_{3}H_{5}(OC_{2}H_{3}O)_{2}$, sirupöse Fl., Kp_{41}. 210°, und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch *Anissäure* liefert.

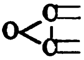
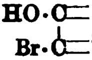
III. Safrol. Bearbeitet von E. Luzzi. *Isosafrol*, das die Propenylgruppe $-CH:CH \cdot CH_{3}$ enthält, giebt mit Merkuriacetat, wie Anethol, Merkuroacetat; der entsprechende *Glykol* lieſs sich bisher nicht rein erhalten. *Safrol* dagegen, das eine Allylgruppe $-CH_{2} \cdot CH:CH_{2}$ enthält, liefert bei viermonatiger Einw. eine *Verbindung* der Formel $CH_{2}O_{2} \cdot C_{6}H_{3} \cdot C_{3}H_{5}(HgC_{2}H_{3}O_{2})OH$, weiſse Krystalle, unl. in W. und in Ä., l. in A., und bei acht- bis zehntägiger Einw. eine dieser isomere, bezw. polymere *Verbindung* in Form eines dicken, gelblichen Sirups, etwas l. in W., l. in A., unl. in Ä. Beide Verbb. geben bei Behandlung mit SS. Safrol zurück.

Camphen, Kp. 155—156°, verhält sich anscheinend analog wie Safrol, u. sollen die Unterss. noch auf andere Terpene ausgedehnt werden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. II. 65—69. Rom. Chem.-pharm. Univ.-Inst.) Roth.

C. Neuberg und W. Neimann, *Synthese der Euxanthinsäure*. Vff. gelangten synthetisch zu Vertretern der Klasse der gepaarten Glucuronsäuren mit Hilfe der von ihnen dargestellten Acetobromglucuronsäure, die sich nach Art der Michael'schen Glucosidsynthese mit Alkoholaten u. Phenolaten umsetzt. Auf diesem Wege gelang die Synthese der Euxanthinsäure. Ausführliche Mitteilung folgt. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **40**. 529—30. 9/8. Chem. Lab. pathol. Inst. Berlin.) Proskauer.

Ernst Schmidt, *Über das Scopolamin und das Scopolin*. Wie die Verss. von Luboldt (Arch. der Pharm. **236**. 11; C. **98**. I. 1195) ergeben haben, bleibt das bei der Spaltung des Scopolamins durch Barytwasser resultierende *Scopolin*, $C_{8}H_{13}O_{2}N$, beim Erhitzen mit HJ vom D. 1,7 auf 150—160° im wesentlichen unverändert. Anders gestalten sich die Verhältnisse bei höherer Temperatur und bei Anwendung stärkerer S. Durch 3—4-stündiges Erhitzen mit der vierfachen Menge HJ vom D. 1,9 und etwas rotem P auf ca. 150° wird Scopolin groſsenteils in das Jodhydrat des *Hydrojodscopolins*, $C_{8}H_{14}O_{2}NJ \cdot HJ$, verwandelt, farblose, wl. Krystalle (aus W.), F. 196°; sechsstündiges Erhitzen des Scopolins mit der vierfachen Menge gesättigter Jodwasserstoffsäure und etwas rotem P auf 190—200° führt zur B. einer stark narkotisch riechenden Base von der Zus. $C_{8}H_{15}N$, die *Hydroscopolidin* genannt werden soll, daneben entsteht Methylamin und eine im Geruch an Petroleum erinnernde Fl.,

die anscheinend einen KW-stoff darstellt. — Erhitzt man Scopolin mit der vierfachen Menge bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure sechs Stunden lang auf 130°, so erhält man das Bromhydrat des *Hydrobromscopolins*, $C_8H_{14}O_2NBr \cdot HBr$, farblose, säulen- oder tafelförmige Krystalle (aus W. oder verd. A.), F. 202°, zwl. in W. und A. — Mit Essigsäureanhydrid liefert das Bromderivat eine Diacetylverb.; das Au-Salz derselben, $C_8H_{12}NBr(OCOCH_3)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet goldgelbe, durchsichtige, tafelförmige Krystalle (aus A.) vom F. 187°. — Mit Zn und H_2SO_4 reduziert, liefert das Hydrobromscopolin eine Verb., die sich gleichfalls in ein Diacetylderivat überführen läfst; das Au-Salz, $C_8H_{12}N(OCOCH_3)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisiert aus A. in Blättchen vom F. 185°. — Mit Benzoylchlorid reagiert die bei der Reduktion des Hydrobromscopolins entstehende Verb. unter Bildung eines Dibenzoylderivats, dessen Au-Salz, $C_8H_{12} \cdot N(OCOC_6H_5)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, durch Umkrystallisieren aus A. in durchsichtigen, warzenförmigen Gebilden vom F. 200—201° zu gewinnen ist. — Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Semicarbazid etc. wirken auf Scopolin nicht ein.

Aus dem Angeführten geht hervor, dafs das nur eine Hydroxylgruppe enthaltende Scopolin durch HBr in eine Base verwandelt wird, die als ein Dihydroxylderivat anzusprechen ist; man mufs also annehmen, dafs das zweite O-Atom des Scopolins sich in ätherartiger, bezw. morpholinähnlicher Bindung, , befindet, die unter der Einw. von HBr oder HJ in eine Hydroxylbindung, , übergeht. (Apoth.-Ztg. 17. 592—93. 27/8. [Juli.] Marburg. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) HENLE.

Physiologische Chemie.

Alfred C. Croftan, *Notiz über eine chemische Methode, Hypernephrome (Nebennierentumoren) der Niere von anderen Nierengeschwülsten zu unterscheiden.* Vf. untersuchte, ob Hypernephrome dieselben chemischen Eigenschaften besitzen, wie Nebennieren (PFLÜGER's Arch. **90**. 285; C. **1902**. I. 1407). Diese Annahme wurde durch die Verss. bestätigt, denn die Auszüge der Tumoren bewirkten bei Tieren Glucosurie, enthielten ein Stärke oder Glykogen in Maltose u. Dextrose umwandelndes Enzym und entfärbten eine durch Jod blaugefärbte Stärkelsg. rasch. Dagegen stellte es sich heraus, dafs weder n. Nierengewebe, noch ein Stück der Niere, von der das Hypernephrom entfernt worden war, noch ein Stück Amyloidniere und eine Epithelniere die für die Nebennierengeschwülste charakteristischen Rkk. gaben. Hypernephrome, welche 2 Jahre, bezw. 2 Monate lang in Formalin gelegen hatten, lieferten nur noch die „Jodrk.", hatten aber die diastatische und zuckertreibende Kraft verloren — wahrscheinlich durch das Formalin. (VIRCHOW's Arch. **169**. 332 bis 333. Philadelphia.) PROSKAUER.

J. Butza, *Eine neue praktische Unterscheidung von Menschen- und Tierblut.* Für die Prüfung von Blutflecken auf ihre Abstammung von Menschenblut nach der von WASSERMANN und UHLENHUT angegebenen biologischen Methode kann man das notwendige spezifische Serum statt mittels der Injektion von menschlichem Blutserum auch mittels der menschlichen pleuritischen Fl. gewinnen. Das pleuristische Serum wird vor der Injektion, die an Kaninchen intraperitoneal vorgenommen wird, zentrifugiert; das so „humanisierte" Kaninchenblutserum wirkt nur fällend auf Menschenblut. Vf. zieht die Bereitung eines für Menschenblut spezifischen Serums mittels der pleuritischen Fl. von Menschen dem bisher geübten Verf. aus praktischen Gründen vor. (Bull. de la Soc. d. Scs. de Bucarest **11**. 316—18.) PROSKAUER.

Hermann Jaeckle, *Über die Zusammensetzung des menschlichen Fettes. Ein Beitrag zur Analyse der Fette.* Aufgabe der Unters. war in erster Linie die möglichst eingehende Analyse des normalen menschlichen Fettes, wozu das Fett aus dem Unterhautzellgewebe möglichst von Personen, die an akuten Krankheiten gestorben waren, und eine Anzahl von Lipomfetten verwendet wurde. Die Reinigung des Fettes geschah bei möglichst niedriger Temperatur u. thunlichstem Luftabschluſs. — D. wurde nur einmal, und zwar zu 0,9179 bestimmt. Das Lichtbrechungsvermögen bei 40° schwankte beim Unterhautfette von Erwachsenen zwischen 50,2—52,3, der Lipomfette 49,6—53,1 (bei zwei Kinderfetten 47 u. 48,8 Skalenteile). Es zeigte sich eine Gesetzmäſsigkeit zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und dem Ölsäuregehalt, bezw. der Jodzahl. Ferner lagen die Werte für:

	Unterhautfette	Lipomfette	Kinderfette
Verseifungszahlen	193,3—199,9	195,9—198,8	204,3 u. 204,4
REICHERT-MEISSL'sche Zahlen	0,25—0,55	0,33—0,35	1,75 u. 3,4
Säurezahlen	0,22—1,04	0,31—0,67	0,72
Freie Fettsäuren, als Ölsäure berechnet	0,113—0,52%	0,155—0,34%	0,362%
Jodzahlen	62,5—73,3	58,9—76,6	47,3 u. 58,1
Unverseifbare Bestandteile .	0,32% mit	0,34 u. 0,18%	—
Cholesterin	0,24	—	—
Lecithin	0,084 u. 0,073% 0,088%	0,015 u. 0,0284% 0,095%	— —
Oleïn	72,7—85,2%	68,5—90,2%	—
entsprechend Ölsäure . .	69,6—81,6%	65,6—86,4%	—

Nach der Olsäure ist stets die Palmitinsäure in gröſster Menge vorhanden. Das Verhältnis dieser zu Stearinsäure bewegt sich zwischen 3 : 1, bezw. 5 : 1.

Ein Fett, welches aus einem durch eine verkalkte Schicht vom übrigen Fettgewebe scharf abgegrenzten, zentralen Teile desselben Lipoms stammte, war zähflüssig und rotbraun, von einem Lichtbrechungsvermögen 61,4, Verseifungszahl 180,7, REICHERT-MEISSL'sche Zahl 1,30, Jodzahl 61,4, Oleïngehalt 71,4%, Ölsäure 68,3%, Lecithin 7,21% und Unverseifbares (Rohcholesterin) 1,69%. Die Verkalkungsmasse bestand aus 29,50% Kalkseife, 28,61% $CaCO_3$ und 41,89% $Ca_3(PO_4)_2$.

Aus den Unterss. wird geschlossen, daſs das Fett der erwachsenen Menschen im wesentlichen aus den einfachen Glyceriden der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure besteht; auſser geringen Mengen von niedrigen Fettsäuren konnten keine anderen SS. nachgewiesen werden. Die chemische Zus. des Fettes ist sehr weitgehenden individuellen Schwankungen unterworfen. In den ersten Lebensmonaten des Kindes zeigt das Fett desselben gegenüber demjenigen des Erwachsenen sehr charakteristische Unterschiede in dem viel höheren Gehalt an niedrigen Fettsäuren u. dem geringeren Gehalt an Ölsäure. Ein Einfluſs des Ernährungszustandes des Individuums auf die chemische Zus. des Fettes konnte nicht beobachtet werden. — Das Fett der Lipome unterscheidet sich im allgemeinen nicht wesentlich von dem Fett aus dem normalen Unterhautzellgewebe; wahrscheinlich ist in sehr stark entwickelten Lipomen der Lecithingehalt des Fettes beträchtlich herabgesetzt. Das Fett kann durch pathologische Prozesse weitgehende Veränderungen erfahren; beim Verkalkungsprozeſs lieſs sich die Beteiligung von Kalkseifen feststellen. (Ztschr. physiol. Ch. **36**. 53 bis 84. 9/8. [13/7.] Hyg. Inst. Posen.) PROSKAUER.

E. Riegler, *Eine neue Reaktion im Harne von Diabetikern, welche Acetessigsäure ausscheiden.* Vf. beobachtete, daſs diabetische Harne, welche die GERHARDT'sche Rk. auf Acetessigsäure mit $FeCl_3$ lieferten, auf Zusatz von 20—30 Tropfen konz. H_2SO_4 u.

5 ccm einer 6%ig. Jodsäurelsg. nach dem Mischen sich rosa färben. Da der Farbstoff in Chlf. unl. ist, handelt es sich nicht um ausgeschiedenes Jod, zumal auch die Rk. ausblieb, wenn nach dem GERHARDT'schen Verf. sich Acetessigsäure im Harn nicht nachweisen liefs. Die Nichtfärbung des Chlf. erhöht die Empfindlichkeit der obigen Rk. bei kaum merklich durch dieselbe rosa gefärbten Harnen oder solchen, welche von Hause aus eine intensive Färbung besitzen. Aceton, Zuckerarten, Leucin, Tyrosin liefern die rosa Färbung mit konz. H_2SO_4 und Jodsäure nicht. Beim Abdampfen des Harnes verschwindet die Färbung. Die Behandlung von Chlf. unterscheidet die Rk. von derjenigen des freien Jods. — Versetzt man 50 ccm eines Acetessigsäure enthaltenden Zuckerharns mit 2 ccm konz. H_2SO_4 und 5—10 ccm Jodsäurelsg., schüttelt und läfst einige Zeit stehen, so tritt ein scharfer, die Nasenschleimhaut und die Augen reizender Geruch auf. (Bull. de la Soc. de Sc. de Bucarest 11. 290—92. Jassy.) PROSKAUER.

R. J. Spriggs, *Eine neue Methode der Pepsinwirkung.* Von A. KOSSEL darauf aufmerksam gemacht, dafs der Fortschritt der Verdauung in einer Eiweifslsg. mit einer Änderung der Viskosität der Fl. verbunden sein müsse, u. dafs man dabei Daten erhalten könne, durch die der Vorgang ohne mühsame chemische Unters. zu bestimmen sei, hat Vf. nach dieser Richtung hin Verss. angestellt. Die Viskosität wurde im OSTWALD'schen Viskosimeter, das hinsichtlich seiner Form dem von HIRSCH und BECK (Münch. med. Wchschr. 47. 1685) zur Bestimmung der Viskosität des menschlichen Blutes benutzten App. entsprach, gemessen. Die Pepsinlsgg. waren aus frischen Schweinemägen gewonnen.

Die Viskosität einer Eiweifslsg. nimmt, wie dies zunächst an einer Syntoninlsg. gezeigt wird, bei der Pepsinverdauung ab, zuerst sehr schnell, allmählich immer langsamer. Diese Abnahme tritt auch bei Abwesenheit von Pepsin durch Salzsäurewirkung allein ein, aber viel langsamer. Bewegung der Flüssigkeit war nicht ohne Einflufs auf die Durchlaufszeit. Bei der Einw. von Salzsäure wurden ca. 17% koagulables Eiweifs der ursprünglichen Lsg. in unkoagulables umgewandelt. Pepsin und Salzsäure beschleunigen die Abnahme der Viskosität beträchtlich. In 13 Stdn. wurden im Thermostaten dabei ca. 83% des koagulierbaren Eiweifses in unkoagulierbares verwandelt gegen 17% bei Einw. von HCl allein, wo die Lsg. 17 Stdn. im Thermostaten stand.

Die Beobachtungen setzte Vf. dann an Serumalbumin, vegetabilischem Vitellin (GRÜBLER) und Albumosen fort und resumiert alle diese Verss. dahin, dafs die Viskosität einer Lsg. von koagulierbarem Eiweifs während der Verdauung abnimmt, bei Abwesenheit von Pepsin durch Salzsäurewirkung allein viel langsamer, als bei Ggw. des ersteren. Wird diese Änderung der Viskosität während der Verdauung durch eine Kurve ausgedrückt, so erweist sie sich zuerst als sehr schnell, dann langsamer und endlich als undeutlich; erreicht die Viskosität Konstanz, so ist der gröfste Teil der koagulierbaren Eiweifskörper in unkoagulierbare umgewandelt. Proben derselben Eiweifslsg., mit verschiedenen Mengen Pepsin behandelt, enthalten zur Zeit der gleichen Viskosität dieselben Prozente koagulierbares u. nicht koagulierbares Eiweifs. Das Verf. liefert also ein Mittel, um in einer Reihe von Verdauungslsgg. die Zeit zu bestimmen, bei der die chemische Veränderung in einer jeden das gleiche Stadium erreicht hat. Aus der Abnahme der Viskosität solcher Lsgg. lassen sich Kurven konstruieren, die mathematisch ausgedrückt werden können, und die erlauben, die Beziehungen zu bestimmen, die zwischen Menge der angewandten Pepsinlsg. (oder dem Pepsingehalt verschiedener Pepsinlsgg.) und Geschwindigkeit der Verdauung bestehen. (Ztschr. physiol. Ch. 35. 465—94. Physiol. Inst. Heidelberg.) PROSK.

Otto Cohnheim, *Trypsin und Erepsin.* Zur Widerlegung der von KUTSCHER

und SEEMANN ausgesprochenen Ansicht (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 432; C. **1902**. I. 768), daſs dem Trypsin die gröſsere Bedeutung als dem Erepsin zufalle, weil dieselben u. a. bei einem Resorptionsvers. das Auftreten von krystallinischen Spaltungsprodd. bei der Einführung von Deuteroalbumose in eine abgebundene Schlinge vermiſsten, stellte Vf. zwei Resorptionsverss. an isolierten Schlingen an. Zur Resorption wurde eine Lsg. von Pepsin-Pepton (und Albumosen) benutzt. Die groſse Wirkung des Erepsins bei der Verdauung geht auch noch aus der guten Ausnutzung des Eiweiſses bei Ausschluſs oder Einschränkung der pankreatischen Verdauung hervor, wie dies u. a. in den Verss. von SANDMEYER (Z. Biolog. **29**. 86; **31**. 12; C. **95**. II. 835) und ROSENBERG (PFLÜGER's Arch. **70**. 371; C. **98**. I. 788) zu Tage tritt, bei denen bei Entfernung des Pankreassaftes aus dem Darm, wenn keine Komplikatoren vorlagen, immer noch 60—80% und mehr Eiweiſs zur Resorption gelangten. In der Norm wirken die drei proteolytischen Enzyme der Säugetiere zusammen. Unter abnormen Verhältnissen kann das Pepsin ganz ausfallen; dann muſs das Trypsin die Eiweiſslsg. übernehmen, das seinerseits aber durch das Pepsin fast ganz ersetzt werden kann. „Und ebenso ist im Organismus für die Zertrümmerung des Eiweiſses in seine Bausteine zweimal, durch das Trypsin u. das Erepsin, gesorgt". Die Beobachtungen an Darmschlingen u. VELLA'schen Fisteln, in welchen trotz ihrer vollständigen oder nahezu vollständigen Trypsinfreiheit eine sehr reichliche, für den Bedarf der Tiere völlig genügende Resorption, also Spaltung, zu beobachten ist, führen Vf. aber, in Verb. mit der starken Wirkung von Darmschleimhautextrakten in vitro, im Gegensatz zu KUTSCHER und SEEMANN, zu dem Schlusse, daſs im lebenden Körper die Wirkung des Erepsins der des Trypsins keinesfalls nachsteht. (Ztschr. physiol. Ch. **36**. 13—19. 9/8. [1/7.] Physiol. Inst. Heidelberg.) PROSKAUER.

Leo Pollak, *Über das Schicksal der Rhodanate im tierischen Organismus.* Angeregt durch die Unterss. von RAUDNITZ (Z. Biolog. **42**. 92; C. **1901**. II. 1234) über die B. von Blausäure aus Rhodanaten extra corpus durch die Superoxydase, hat Vf. quantitative Verss. über die Zers. dieser Salze durch den tierischen Organismus angestellt. Das Rhodannatrium u. -ammonium wurde von Hunden, Kaninchen und Mensch nahezu quantitativ durch den Harn ausgeschieden; die Darreichung der Salze geschah per os oder subkutan. Die Ausscheidung erfolgte der Hauptmenge nach in den ersten 4—5 Tagen nach der Darreichung. Die Verss. über die Umwandlung verfütterter Substanzen in Rhodan im Organismus fielen negativ aus. Da PRESCH nach Schwefelfütterung den schwer oxydierbaren Anteil des neutralen Schwefels im Harn vermehrt gefunden hatte, so war hierbei an die Möglichkeit einer Steigerung des geringen physiologischen Rhodangehaltes zu denken, was Vf. aber bei einem entsprechenden Vers. nicht bestätigt fand. Ebenso fielen Verfütterungen von anderen schwefelhaltigen Substanzen, wie von $Na_2S_2O_3$, Natriumxanthogenat und Cystein, in diesem Sinne negativ aus; nach Darreichung von NaCON und Cyanessigsäure fand sich ebenfalls kein Rhodan im Harn. — In den Speicheldrüsen des Hundes war Rhodan nicht aufzufinden, ebensowenig aus den antiseptisch autolysierten Drüsen und bei Verfütterung von autolysiertem Pankreas. Die überlebende Hundeleber vermag zugesetztes Rhodan nicht zu zerstören.

Da alles Rhodan, also auch das im Tierkörper erst aus anderen Stoffen entstehende, wieder ausgeschieden wird, so muſs man die quantitativen Angaben LANG's (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **34**. 253; C. **94**. II. 796) über die Rhodanausscheidung bei Cyanvergiftung dahin deuten, daſs nur $^1/_5$—$^1/_6$ des gegebenen Cyanalkalis in Rhodan umgewandelt wird. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**. 430—33. Pharmakol. Inst. Dtsch. Univ. Prag.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

P. Schindler, *Zum Nachweis von Bombaymacis.* Vf. nimmt die Z. öffent. Ch. 8. 152; C. **1902**. I. 1413 mitgeteilte Rk. jetzt so vor, daſs er den Hals eines gekröpften Rohres von 2,5 cm oberer und 1,5 cm unterer Weite mit einem Wattepfropfen verschlieſst, 5 g der fraglichen Probe eingiebt, durch Klopfen zusammenschüttelt und 7—8 ccm 98%igen A. aufgieſst. Hierauf setzt man noch zweimal 7—8 ccm A. auf den Macis und fängt die Extrakte zusammen auf. Das Röhrchen wird nun auf einen zweiten Cylinder gesetzt u. wiederum zweimal mit je 7—8 ccm A. extrahiert u. diese Operation ein drittes Mal auf einem neuen Cylinder wiederholt. Giebt man nun in die drei Cylinder je einige Tropfen Bleiessig, so wird bei Bandamacis im ersten Cylinder ein stark gelber bis roter Nd. entstehen, während der Nd. im zweiten Cylinder bedeutend schwächer und weniger gefärbt ist, und der Extrakt im dritten Cylinder durch Bleiessig klar bleibt oder nur wenig mit weiſslicher Farbe getrübt wird. Bei Bombaymacis oder einem Gemenge der beiden Macisarten entsteht im ersten Cylinder durch Bleiessig ein mehr oder weniger roter Nd., dessen Farbe im zweiten und dritten Cylinder an Reinheit und Intensität zunimmt. Der A. darf nicht schwächer als 98%ig genommen werden. (Z. öffent. Ch. 8. 288—90. 15/8. [21/7.] Zwickau.) Woy.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Hopogan (Biogen)* enthält nach einer Analyse von Jeserich neben Milchzucker ca. 26% reines Mg-Superoxyd; Bezugsquelle: Kirchhoff und Neirath, Berlin N. — *Lintine* ist ein als Ersatz für Englisch Lint empfohlener Verbandstoff, der von Johnson u. Johnson in New-York dargestellt wird; Generalvertreter für Deutschland ist Leopold Enoch, Hamburg. — Zur Darst. von *Phenosalyl* löst man nach Cambe 8 g Borax in 20 g w. Glycerins, fügt 60 g krystallisiertes Phenol, 5 g Milchsäure und 5 g Salicylsäure u. nach dem Erkalten je 0,1 g Menthol, Eukalyptol u. Thymol hinzu; die Mischung löst sich bis zu 5—6% klar in W. — *Silicium-Kalk-Stahlbrunnen* enthält neben den natürlichen Bestandteilen des Lippspringer Kalk-Stahlbrunnens 2‰ Na-Silikat und wird wie der Urosin-Kalk-Stahlbrunnen angewendet. — Der bereits (S. 148) erwähnte *Urosin-Kalk-Stahlbrunnen* enthält 4‰ Urosin (chinasaures Lithium) neben den natürlichen Bestandteilen des Lippspringer Kalk-Stahlbrunnens; das Wasser soll bei Gicht-, Blasen- und Nierenleiden gute Dienste leisten und wird von der Verwaltung des Lippspringer Kalk-Stahlbrunnens in Lippspringe in den Handel gebracht. (Pharm. Ztg. 47. 658. 20/8.) Henle.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Hämatineiweiſs* ist ein Bluteiweiſspräparat der internationalen Heil- u. Nährmittelkompagnie in Leipzig. — *Hillesolkapseln* u. *-pillen* nennt die Firma Boltzmann u. Dr. Poppe in Hannover-Limmer neuerdings die bekannten Hillebrecht'schen Solveolpräparate. — *Myogen* ist ein aus Fleisch gewonnenes Eiweiſspräparat der internationalen Heil- und Nährmittelkompagnie in Leipzig, das als Nähr- u. Kräftigungsmittel empfohlen wird. — Die Eigenart der S. 660 erwähnten *Potolinpräparate* ist, wie Dr. Neumann mitteilt, in erster Linie in der Zus. der Bestandteile zu suchen; Potolin ist lediglich der Name für eine bestimmte alkoh. Lsg., die zur Herst. der Präparate verwendet wird. — *Pulvis aspergens medicatus* oder *pinguis* nennt Dr. G. J. Müller medikamentöse Puder, die unter Umständen noch mit einem gewissen Gehalt an Wollfett versehen werden. — *Septoforma*, ein Desinfektionsmittel der Septoformagesellschaft m. b. H. in Köln a. Rh., besteht aus den Kondensationsprodd. des Formaldehyds mit der Terpen-, Naphtalin- u. Phenolgruppe, gel. in spirituöser Leinölseife; im wesentlichen

ist das Dioxynaphtylmethan, $(C_{10}H_7O)_2OH_2$, vorhanden. Das Präparat wird in 3- oder 5%ig. Lsg. als Antiseptikum und Desinfiziens in der Wundbehandlung empfohlen u. kommt auch in Form einer 15%ig. Septoformaseife in den Handel. (Pharm. Ztg. **47.** 687. 30/8.) HENLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Sachs, *Über die Krystallform des Rotnickelkieses.* Vf. untersuchte 1—5 mm hohe, einzeln oder krustenweis in Kalkspat eingewachsene Krystalle von Mansfeld. Beiderseitige Ausbildung liefs sich nie konstatieren. Die Basis war fast stets entwickelt, von 11 Pyramiden erschienen am häufigsten {17·0·$\overline{17}$·10} u. {30$\overline{3}$5}, zu dem Prisma trat gelegentlich noch das II. Ordnung, so dafs ein solches (allerdings nie rundum entwickeltes) von 150° resultierte. Ebenso wie beim Greenockit u. Wurtzit ist eine vorzügliche Spaltbarkeit nach {10$\overline{1}$0} entwickelt u. eine unvollkommene nach der Basis. Nach alledem krystallisiert der Rotnickelkies hexagonal- (nicht trigonal-) hemimorph und ist dem Wurtzit und Greenockit isomorph. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1902.** 856—60. 1/8.) ETZOLD.

J. E. Edgren, *Melanterit von Falun (Falugrube).* In einem Arbeitsort des Kiesstocks gebildete Eisenvitriolkrystalle werden beschrieben. In einem grofsen solchen Krystall hatten sich kleine flächenreiche, aber schlecht mefsbare Kryställchen angesiedelt. THOMÉ fand:

FeO	MgO	SO_3	H_2O
22,27	1,87	29,19	45,79

was sehr nahe der Formel $(^6/_7 FeO + ^1/_7 MgO)SO_3 + 7H_2O$ entspricht. (Geol. Föreningens i Stockholm Förhandlingar **23.** 329; N. Jahrb. f. Mineral. **1902.** II. 29. 19/6. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

J. H. L. Vogt, *Platingehalt im norwegischen Nickelerz.* Da in den canadischen Nickelmagnetkieslagerstätten das Platinmineral Sperrylith $(PtAs_2)$ entdeckt u. somit ein Pt-Gehalt nachgewiesen worden ist, war ein solcher auch in den nahezu identischen norwegischen Lagerstätten von Klefva zu erwarten, zumal STAPFF schon vor 40 Jahren sich für einen solchen ausgesprochen hat. Vf. wog mit STÖREN zu einer Analyse 2 kg Nickelerz ein u. fand Platinmetalle + Gold 0,0063 g, Gold 0,00098 g, Osmium-Iridium 0,00023 g, reines Platin (aus Am_2PtCl_6 berechnet) 0,0053 g. Der Vergleich einschlägiger Analysen lehrt, dafs Pt und Au in sämtlichen, bisher auf diese Metalle untersuchten Nickelsteinen nachgewiesen worden ist, und dafs überall ziemlich dasselbe Verhältnis zwischen Nickel u. Silber, Gold u. Platin herrscht. Es kommen ungefähr auf 1 Tl. Gold, 4 Tle. Platin, 120 Tle. Silber u. 600000 Tle. Nickel. Da die Nickelmagnetkieslagerstätten durch magmatische Differentiationsprozesse aus Gabbromagmen entstanden sind, so müssen die letzteren auch die Edelmetalle enthalten haben, und zwar spricht sich Vf. für rund 0,00001% Ag, 0,0000001% Au u. 0,0000004% Pt in denselben aus. Auch das anderweite Vorkommen des Pt im Olivin- u. daraus entstandenen Serpentinfels beruht auf magmatischer Aussonderung. Dafs dieses Metall in den durch hydrochemische Prozesse gebildeten Lagerstätten fehlt, mag seinen Grund darin haben, dafs jene Prozesse nicht die genügende Oxydations- und Chlorationsfähigkeit besafsen, um die swl. Platinmetalle aufzulösen zu können. Der Wert des Ag, Au und Pt der norwegischen Nickelsteine beträgt 16 bis 24 Mark pro Tonne. (Zeitschr. f. prakt. Geologie **1902.** 258—60. 15/8.) ETZOLD.

S. Franchi, *Über Feldspaturalitisierung der Natronthonerdepyroxene aus den*

eklogitischen Glimmerschiefern der Gebirge von Biella (Grajische Alpen). Vf. bespricht die Umwandlung der Al_2O_3-haltigen Natronpyroxene, zum Teil in Plagioklas und zum anderen Teil in Amphibol, natürlich mit gleichzeitiger B. der gewöhnlichen sekundären Mineralien. Die diese Erscheinung zeigenden Gesteine zerfallen in Eklogite und eklogitische Glimmerschiefer, je nachdem der Quarz accessorischer oder wesentlicher Gemengteil ist. Die beiden Gesteinsreihen gemeinsamen Gemengteile sind: 1. Pyroxen, dessen Farbe von der des schwarzen Chloromelanits bis zu der hellgrünen der jadeïtoidischen Typen schwankt, dessen Al_2O_3-Gehalt von 8—17% steigt u. Na_2O-Gehalt gegen 7% beträgt; 2. Granat, 3. Natronamphibol von glaukophanähnlicher Zus. bald ganz zweifellos sekundär, bald ganz unabhängig vom Pyroxen auftretend, 4. weifser Glimmer. Spärlich und unregelmäfsig treten Disthen, Quarz und Feldspat, accessorisch Ilmenit, Rutil, Anatas (?), Titanit, Apatit, Zirkon auf. Sekundär erscheinen: Zoisit, Epidot, Chlorit u. Kalkspat. — Die Feldspaturalitisierung der Pyroxene kann man in den eklogitischen Glimmerschiefern mit hellem Pyroxen deutlich beobachten, besonders wenn noch Pyroxenreste vorhanden sind. Letztere sind alsdann von einem an Amphibolnädelchen reichen, bald fast einheitlichen, bald wechselnd orientierten Feldspathof umschlossen, in dem sich aufserdem noch Sericit, Zoisit, Epidot, Titanit und Kalkspat erkennen läfst. Ist der Pyroxen völlig umgewandelt, der Granat und Glimmer aber noch frisch, so entstehen gneifsartige Gesteine, die an die sogenannten Prasinitgneifse erinnern. Der entstehende Amphibol ist chemisch sehr verschieden, indem man sowohl Glaukophan wie Strahlstein gleichzeitig finden kann. Auch die sekundären Feldspate scheinen chemisch recht verschieden, gewöhnlich aber calciumarm zu sein, wie denn überhaupt der alpine Regionalmetamorphismus nicht zur Neubildung basischer Feldspate neigt. Der weifse Glimmer schien nach verschiedenen Merkmalen sich auch in Feldspat umzuwandeln (siehe Original), doch wagt Vf. nicht, sich über diese anomale Umwandlung bestimmt auszusprechen. Chemisch erklärt sich die Uralitisierung der Pyroxene aus deren Na_2O- und Al_2O_3-Gehalt, aus dem wir auf Ggw. des Jadeïtsilikats, $Na_2Al_2Si_4O_{12}$, schliefsen können, u. zwar von über 50% desselben. Jedes Jadeïtmolekül kann noch 2 Mol. SiO_2 aufnehmen, um Albit zu bilden, während der Pyroxenrest die gewöhnlichen Uralitisierungsprodd. Amphibol und Epidot liefert. Auch in der Konstitution des Glaukophans, $Na_2Al_2Si_4O_{12} \cdot m(MgFe)_2CaSi_4O_{12}$, spielt das Jadeïtmolekül eine wichtige Rolle, so dafs das gleichzeitige Auftreten von Albit u. Glaukophan in den Pyroxenumwandlungsprodd. nichts Wunderbares hat. (N. Jahrb. f. Mineral. **1902**. II. 112—26. 13/8.) HAZARD.

A. P. **Coleman**, *Nephelin- und andere Syenite bei Port Coldwell, Ontario. Nephelinsyenit* bildet Gänge oder ganze Hügel in Gabbro und wurde in vier durch Übergänge verknüpften Varietäten beobachtet: 1. Einer mittel- bis grobkörnigen von dioritischem Aussehen, bei der sich die hellen und dunklen Mineralien das Gleichgewicht halten [hell: Nephelin, Orthoklas, wenig Oligoklas (?), dunkel: Hornblende, Augit (oft in der Hornblende), accessorisch: reichlicher Magnetit u. Apatit, gelegentlich auch Verwitterungsprodd. von Olivin]. 2. Einer mittelkörnigen, rötlichen bis grauvioletten, mit überwiegenden, lichten Mineralien, die zu gestreckter Ausbildung neigen (Mineralien wie bei 1. bis auf den fehlenden Olivin und hinzukommenden Biotit, die rötliche Farbe wird bedingt durch Infiltration mit Eisenhydroxyd und bildet namentlich gröfsere, intensive Flecken in den zeolithisierten Nephelinen). 3. Einer grauvioletten, feinkörnigen mit porphyrischen Feldspäten u. anderen Mineralien, nämlich Nephelin, Hornblende und gelegentlich auch Biotit. 4. Einer grobkörnigen, die in den anderen Adern bildet. Auffällig bei allen diesen Varietäten ist das Fehlen sonst gern in ähnlichen Gesteinen auftretender Mineralien, wie Zirkon, Muscovit, Skapolith, Sodalith, Mikroklin, Mikroperthit. — *Augitsyenit* kommt auch

in mehreren Varietäten vor. Die häufigste ist dunkel braungrau bis schwarz mit Neigung zu tafeliger Ausbildung der Feldspäte. Sie ähnelt Brögger's Laurvikit. Der Feldspat scheint teils Mikroperthit, teils Mikroklin zu sein. Nephelin, Sodalith u. Quarz wurden nicht gefunden. Die dunklen Mineralien sind namentlich Augite, doch kommt auch Hornblende und Magnetit vor. Die Analyse ergab:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
58,81	13,37	3,88	6,97	0,20	0,51	3,89	4,96	5,42

H_2O bei 100°	H_2O über 100°	TiO_2	P_2O_5	Summe	$D^{17,5}$.
0,29	0,75	0,75	0,31	100,06	2,75.

Als Plagioklasgestein, in dem die Syenite aufsetzen, ist *Gabbro* vorhanden. Derselbe ist grobkörnig mit Glimmerplatten (Biotit) und Plagioklastafeln (Andesin, bisweilen Labradorit), sowie bläulichgrünem Augit. Diesen gegenüber treten die braunen Hornblenden und die Olivine zurück. Accessorisch sind Magnetit und Apatit. (Am. J. Science, Silliman [4] **14.** 147—55. 11/8. Toronto University.) Etzold.

A. Bodmer-Beder, *Der Malencoserpentin und seine Asbeste auf Alp Quadrato bei Poschiavo, Graubünden.* Das Gestein hat durch Wärme und Gebirgsdruck bedeutende Veränderungen erlitten, seine feinblätterige, feinfaserige, teilweise kataklastisch zerriebene M. besteht jetzt aus folgenden Mineralien: Antigoritserpentin (ursprünglich Pyroxen), Chrysotilserpentin (ursprünglich Olivin), zwischen beiden liegen Fasern oder Häufchen solcher von einer wahrscheinlich sekundären Hornblende, Bastit (?) (ursprünglich derber Bronzit) in feinfaserig filzigen Aggregaten, monoklinem Pyroxen (Diopsid) als blättchen-, leisten-, faser- oder kornartige Trümmer gröfserer primärer Individuen, Magnetit in derben MM. Hiernach lag ursprünglich ein aus Bronzit, Olivin und Diopsid bestehendes Eruptivgestein, ein Harzburgit, vor, und ist der Serpentin als schieferiger *Harzburgitserpentin* zu bezeichnen. Zus. 1. — *Asbest* bildet im Serpentinschiefer bis 12 cm mächtige Lagen, ist silberweifs, graubraun, gelblichgrün oder dunkel und besitzt bis 60 cm Faserlänge. U. Mikr. giebt er sich als faserig filziges Gemenge von Chrysotil und Bronzitbastit zu erkennen, welches noch Fasern oder Nadeln von Hornblende (Tremolit) enthält. Zus. 2. Über Lage, Ausbeutung und mögliche Verwendung hat Tarnuzzer 1902 in der Zeitschrift für prakt. Geologie Mitteilungen gemacht (Hezner Analytiker).

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO
1.	39,27	Sp.	3,14	4,97	2,64	Sp.	2,74
2.	38,13	Sp.	2,02	3,38	3,92	—	5,67

	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O unter 110°	H_2O über 110°	Summe	D.
1.	36,78	Sp.	0,19	0,08	10,49	100,30	2,703
2.	35,42	Sp.	0,50	0,55	10,50	100,09	3,219.

(Centralblatt für Mineralogie etc. **1902.** 490—92. 15/8.) Hazard.

H. Warth, *Die Bildung des Aragonits aus wässeriger Lösung.* Vf. ist zu der Überzeugung gekommen, dafs für die B. des Aragonits nicht die Wärme, sondern die alkalische (basische) Beschaffenheit der Lsg. mafsgebend ist. Er stellte in dieser Richtung mit k. Lsgg. Verss. an und wies den entstandenen Aragonit mit Hilfe der Meigen'schen Rk. (Centralblatt für Mineralogie etc. **1901.** 577—78; C. **1901.** II. 1128) nach. (Centralblatt für Mineralogie etc. **1902.** 492—93. 15/8.) Hazard.

F. Rinne, *Koenenit.* Das neue Mineral wurde durch von Koenen im Kalisalzbergwerk Justus I. bei Volpriehausen aufgefunden, und zwar in Klüften des

Zechsteinsalzthones, begleitet von Steinsalz, Anhydrit und Karnallit, letzteren auch wohl schnurartig durchwachsend. Es verdankt seine rote Farbe eingelagerten Eisenglanzschüppchen, wie der Karnallit, unterscheidet sich aber von letzterem sofort durch seine glimmerige Spaltbarkeit und zerfällt beim Kochen in zahllose, glänzende Blättchen. Der Koenenit ist außerordentlich weich u. biegsam, läßt sich wie Leder zerknüllen und wieder ausglätten, die angedeuteten Krystallformen weisen auf das hexagonal-rhomboedrische System hin. D. 1,98. SUNDMACHER's Analyse ergab 1a., während die Formel $Al_2O_3 \cdot 3MgO \cdot 2MgCl_2 \cdot 8H_2O$ die Werte 1b. verlangt, BUCHHOLZ fand 2a., während die Zahlen unter 2b. der obigen Formel mit $6H_2O$ entsprechen.

	Al_2O_3	MgO	$MgCl_2$	H_2O
1a.	17,79	21,10	35,70	25,41
1b.	18,34	21,58	34,18	25,90
2a.	18,25	23,44	36,85	21,46
2b.	19,58	23,20	36,50	20,72.

Somit stellt der Koenenit das erste in der Natur gefundene Aluminiummagnesiumoxychlorid dar. Er wird durch W. zerlegt, nach viel-(80)-stündigem Kochen erhält man nämlich ein Cl-freies Präparat, das aus der Luft CO_2 aufnimmt, auch nimmt beim Liegen im W. die Doppelbrechung ab u. wird das erst positive Mineral negativ, behält aber dabei seine Blättchenform bei. Durch Salmiak kann man selbst sämtliches MgO und $MgCl_2$ abspalten, so daſs $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, also eine Art Bauxit, übrig bleibt, u. doch bleibt die ursprüngliche Form erhalten, ja durch Glühen lassen sich noch die $2H_2O$ abbauen, ohne daſs die Blättchen zerstört werden. Ein an einem Ende geglühtes Blättchen von Koenenit blättert auf und wird weiſs, indem die entstehende Salzsäure die Eisenglanzschüppchen zerstört. (Centralblatt für Mineralogie etc. **1902**. 493—99. 15/8.) HAZARD.

F. Rinne, *Arsensulfurit.* Von dem unfern Garut auf Java gelegenen Vulkan Papandajan brachte Vf. Andesite mit, welche dünne, glatte, zum Teil spiegelnde, teilweise von entweichenden Gasen durchbohrte Überzüge aufwiesen. Die Substanz derselben hat Härte 2,5, löst sich nicht in CS_2, giebt vor dem Lötrohr den SO_2- u. den Arsengeruch. Die Analyse ergab 70,78 S und 29,22 As, es liegt also ein ziemlich As-reicher Schwefel vor, der aber kein Se, wie ein entsprechendes Produkt der Solfatara bei Neapel enthält. Derselbe ist amorph. Vf. schlägt vor, dem natürlichen amorphen Schwefel den Namen *Sulfurit* zu geben. (Centralblatt für Mineralogie etc. **1902**. 499—500. 15/8.) HAZARD.

F. Zambonini, *Notizen über den Guarinit.* GUISCARDI fand in dem von ihm 1857 entdeckten Guarinit 33,92% TiO_2, während REBUFFAT 1894 folgende Zus. ermittelte:

SiO_2	Y_2O_3 (?)	Ce_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Summe
34,84	1,23	3,45	1,69	25,37	25,20	6,57	1,56	99,91

also kein Titan fand. Vf. untersuchte schönes Material, bestätigt das Fehlen des Titans u. fand auch, daſs dasselbe erst in Methylenjodid von D. 2,9 sinkt, während GUISCARDI D. 3,487 angab. Vereinigt man in REBUFFAT's Formel $10SiO_2 \cdot 5(Al,Fe,Ce)_2O_3 \cdot 8CaO \cdot 2(K,Na)_2O$ in Al_2O_3 die Oxyde R_2O_3 und in CaO die Alkalien, so resultiert $2RO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, weil nun $Al_2O_3 : RO$ in den Alumosilikaten 1 sein muſs, ist der Guarinit die Mischung eines Alumo- und eines einfachen Silikates, also $RAl_2SiO_6 \cdot RSiO_3$. Krystallographisch steht er dem tetragonalen System sehr nahe und ähnelt in demselben dem Gehlenit, in engster Beziehung aber steht er zu dem Danburit, beide sind rhombisch, und zwar ist beim Guarinit $a : b : \frac{1}{2}c = 0{,}992\,68 : 1 : 0{,}493\,43$, beim Danburit $b : a : c = 1 : 1{,}088\,92 : 0{,}480\,06$. Auch optisch stimmen

beide überein, demnach dürfte der Guarinit in die Danburitgruppe zu stellen sein. (Centralblatt für Mineralogie etc. **1902.** 524—29. 29/8.) HAZARD.

F. Zambonini, *Ein Natronpyroxen aus der Gegend von Oropa.* Vf. untersuchte einen der von FRANCHI beschriebenen Jadeïte der Westalpen, welcher die Hauptmasse des dem Glimmerschiefer am Cima Cucco eingelagerten Eklogits bildet. Es sind mehr oder weniger grofse linsenförmige MM. von natronhaltigem Pyroxen, bald mehr dem Jadeït, bald mehr dem Chloromelanit zugehörig in Begleitung von Granat, Muscovit, Glaukophan und Cyanit. Der Spaltungswinkel des Pyroxens ist nahezu 87°, die Spaltungsflächen haben die faserige, seidenartige Beschaffenheit wie der Jadeït von Tammaw. Das Mineral ist zweifellos monoklin. Die Berechnung 2 aus der Analyse 1 entspricht der Formel $8Na_2Al_2Si_4O_{12} + 2CaFe_2SiO_6 + CaAl_2Si_2O_6 + 6CaMgSi_2O_6 + 8CaSiO_3$ oder 51,4 Jadeïtsilikat, 20,6 Diopsid, $CaMgSi_2O_6$ etc. Es ist also kein typischer Jadeït, sondern ein Glied der jadeïtischen Pyroxene, die sich durch einen grofsen Al_2O_3- und Na_2O-Gehalt auszeichnen. Die Abweeenheit von FeO wurde konstatiert.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühverl.	Summe
1.	53,54	14,79	5,14	14,83	3,59	7,73	0,27	0,28	100,17
2.	53,45	14,60	5,09	15,15	3,82	7,89	—	—	100,00.

(Rendic. della R. Accad. dei Lincei **10.** 240—44; N. Jahrb. f. Mineral. **1902.** II. 25 bis 26. 19/6. Ref. BAUER.) HAZARD.

F. Zambonini, *Kurzer Beitrag zur chemischen Kenntnis einiger Zeolithe der Umgegend Roms.* 1. *Phillipsit.* Dieses Mineral wurde oft mit dem Gismondin vereinigt und verwechselt. Vf. untersuchte Material von Vallerano, Casal Brunori und Mostacciano und fand es am erstgenannten Orte in Hohlräumen des Leucitites von Leucit, Augit, Pseudonephelin, Magnetit, Phakolith, Gismondin und sehr selten von Melilith und Breislakit begleitet. Der Phillipsit tritt da in Büscheln oder sehr schönen Einzelkryställchen auf, die chemischen Analysen (1, 2 Vallerano, 3, 4 Casal Brunori) weisen den niedrigsten bis jetzt ermittelten SiO_2-Gehalt auf, führen etwa auf die allgemeine Formel $R^{II}Al_2Si_3O_{10} \cdot 4H_2O$ und entsprechen dem von FRESENIUS angegebenen Mischungsgesetz. — In Casal Brunori und Mostacciano bildet der häufigste Zeolith oktaedrische Gestalten, die man für Gismondinzwillinge halten könnte, die aber krystallographisch Phillipsitachtlinge sind. Chemisch ist der Unterschied gegenüber dem echten Phillipsit immerhin grofs genug, dafs Vf. den besonderen Namen *Pseudophillipsit* vorschlägt. Für das Material von Casal Brunori wurde 5—7, für das von Mostacciano 8 ermittelt. Nach dieser Zus. folgt der Pseudophillipsit dem FRESENIUS'schen Mischungsgesetz nicht, ebenso erfolgt die Wasserabgabe ganz anders, als beim Phillipsit (siehe Original), dagegen ist die chemische Zus. der Pseudophillipsite so konstant, dafs man für sie die gemeinsame Formel $R_2^{II}Al_4Si_5O_{18} \cdot 9H_2O$ aufstellen kann. Nach alledem erscheint die Trennung trotz der guten krystallographischen Übereinstimmung gerechtfertigt. — *Gismondin* (Zeagonit GISMONDI's, Abrazit BROCCHI's). Dieses Mineral ist vielfach verwechselt und seine Selbstständigkeit bestritten worden, doch kommt echter, beim Erhitzen rhombisch werdender, optisch vollständig dem durch RINNE von BÜHNE beschriebenen entsprechender bei Vallerano (9), Capo di Bove (10) und Mostacciano (11) in oktaederähnlichen Gestalten vor. Derselbe entspricht der Formel $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$, worin das Ca teilweise durch K ersetzt ist. — *Phakolith* begleitete in Form von als Doppelpyramiden oder Oktaeder ausgebildeten Zwillingskrystallen die beschriebenen Zeolithe bei Vallerano und Mostacciano. Vf. berechnete neu a : c = 1 : 1,1167. Schöne Rosetten von Vallerano hatten die Zus. 12, halbdurchsichtige und fast farblose, aber auch schnee-

weifse Kügelchen von Casal Brunori die Zus. 13. Die über H_2SO_4 verlorenen 5,78% H_2O nahmen letztere an der Luft rasch wieder auf. Nach den Analysen ist der römische Phakolith das SiO_2-ärmste, aber RO-reichste Glied der Chabasitgruppe. Die seither für den so höchst wechselvollen Chabasit aufgestellten Formeln sind ungenügend, weil sie den Fall $RO : Al_2O_3 \gtreqless 1$ nicht berücksichtigen, mit den Analysen des Vf.'s steht die Formel $4RAl_2Si_4O_{12} \cdot RSiO_3 \cdot 22H_2O$ in Einklang.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	H_2O	Summe
1.	41,37	23,15	—	8,03	9,38	17,73	99,66
2.	43,79	23,77	—	5,28	10,93	16,04	99,81
3.	40,01	25,98	—	9,16	7,49	17,46	100,10
4.	39,34	25,82	—	9,44	7,43	17,81	99,84
5.	37,79	25,55	—	11,84	4,16	20,60	99,94
6.	38,02	24,98	—	11,15	3,54	22,01	99,70
7.	38,21	25,69	—	10,07	6,82	19,45	100,25
8.	37,84	26,19	—	10,98	4,63	19,84	99,48
9.	33,45	28,38	0,17	14,54	2,44	20,92	99,90
10.	33,86	27,92	—	14,41	2,33	20,97	99,49
11.	33,48	28,21	—	14,76	2,23	21,09	99,77
12.	40,51	20,99	—	10,27	6,52	20,98	99,27
13.	41,32	21,60	—	9,34	6,46	21,63	100,35.

(N. Jahrb. f. Mineralogie **1902**. II. 63—96. 13/8. Rom.) HAZARD.

R. T. Hill, *Das Ölgebiet von Beaumont mit Bemerkungen über andere Ölgebiete von Texas.* Am 10. Januar 1901 stiefs A. F. LUCAS bei Beaumont auf eine starke Ölquelle, deren tägliche Lieferung auf 75000 Barrels geschätzt wurde. Welchen Einflufs dieses Ereignis auf die Entwickelung des bis dahin mit Brennstoffen nicht gesegneten Staates Texas haben wird, läfst sich noch nicht übersehen. In bezug auf sein geologisches Auftreten hat das Ölvorkommen in Texas keinerlei Ähnlichkeit mit den anderen amerikanischen Ölfeldern, nämlich weder mit denen von Corsicana, die Schichten der oberen Kreide, noch mit denen des Indian Territory, die dem Carbon, noch auch mit denen von Pennsylvanien, Ohio und Westvirginien, die dem noch älteren Paläozoicum (Trenton) angehören. Der Untergrund von Texas wird wesentlich aus Sedimenten gebildet, deren Mächtigkeit 25000 Fufs betragen, u. deren Alter vom Cambrium bis zur Jetztzeit reichen dürfte. Das eigentliche Grundgebirge wird von paläozoischen Formationen (Thonschiefern, Sand- und Kalksteinen) aufgebaut, welche zusammengestaucht und aufgerichtet wurden. Während der Jurazeit fand dann eine allgemeine Abtragung statt, bis die Kreidesee hereinbrach und sich später bis zur Jetztzeit auf den Umfang des Golfs von Mexiko zurückzog. Durch die noch lockeren Sedimente dieses Meeres wurde das sich allmählich bis zum Gesamtbetrag von 10000 Fufs hebende Land zu der ganz sanft ansteigenden Küstenprärie ausgeebnet. Infolge jener Hebung, die nicht gleichmäfsig vor sich ging, sondern durch zeitweilige Senkungen unterbrochen wurde, streichen die Schichten von der Kreide ab in konzentrischen Bogen aus, welche der Küste des Busens von Mexiko mit abnehmendem Alter immer näher rücken. (Fortsetzung folgt.) (Journ. Franklin Inst. **154**. 143—56. 16/8.) ETZOLD.

W. Liebenam, *Vorkommen und Gewinnung von Gold in Niederländisch-Ost-Indien.* Auf Borneo haben die Eingeborenen seit langem Gold gewaschen, das von Körnern und Schuppen erdigen Cuprits begleitet wird; an primärer Lagerstätte tritt das Gold in Gängen auf, die alte Schiefer und ein Eruptivgestein („Granit" oder wohl eigentlich Quarzporphyrit, bezw. Felsit) durchsetzen u. mit diesem wahrschein-

lich in einem ursächlichen Zusammenhang stehen. In zwei derartigen, in Abbau begriffenen Gängen findet sich das Gold als nicht feinverteiltes Freigold und in Sulfiden, so daſs auf die Tonne Gangmasse 31 g Gold und 400 g Silber kommen. Ehe die Transportverhältnisse nicht verbessert sind, dürfte der Goldbergbau auf Borneo nicht lukrativ werden. — **Celebes** führt nur in seinem nördlichen Teile Gold, dem die Eingeborenen schon lange nachgehen (Poleleh-Gruben, jetzt in niederländischem Besitz). Die Gänge in einem Dioritgestein sind Trümer von Au-haltigen Sulfiden (Eisen- und Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Antimon- und Arsensulfid), und zwar namentlich längs einer starken Bruchlinie. Der gröſsere Teil des Goldes ist auf den Sulfiden sitzendes Freigold, nach dessen Entfernung die Kiese pro Tonne 31 g Au enthalten. Das sogenannte Dioritgestein dürfte besser als vortertiärer Porphyrit-Andesit zu bezeichnen sein. Auch die sonstigen Vorkommnisse auf Celebes sprechen dafür, daſs das Gold als Imprägnation in Gesteinsspalten auftritt, die in metamorphen Andesiten oder Porphyriten aufsetzen; dabei erscheint das Gold entweder allein oder begleitet von Sulfiden oder auch von Quarz, oder schlieſslich auch von beiden. Will man von ganz Niederländisch-Indien sprechen, so ist hinzuzufügen, daſs derartige Imprägnationszonen auch an dem Kontakt jenes Porphyrit-(Andesit-)gesteins mit devonischen Schiefern erscheinen, mitunter in letztere hinein sich fortsetzen, daſs das Gold stets von Silber, sowie Kupfer, bezw. erdigem Cuprit begleitet und in einem Falle sehr wahrscheinlich im späten Tertiär abgelagert ist, während bei keinem Vorkommnis sich für vortertiäres oder gegen tertiäres Alter der Ablagerung sprechende Merkmale finden. (Zeitschr. f. prakt. Geologie **1902**. 260 bis bis 268. 15/8.) Etzold.

L. Mrazec, *Geologische Einteilung der Petroleumfelder Rumäniens.* Die Untern. der Petroleumfelder wurde im ministeriellen Auftrage ausgeführt. Was die geologischen Verhältnisse im allgemeinen anlangt, so bestehen die Karpathen aus horstartig stehen gebliebenen älteren Gebirgsgliedern („Piliers", „Klippes") und dem von ihnen durchragten Flysch, an den sich zumeist jungtertiäre Schichten anlagern, welche den Übergang nach dem Flachlande vermitteln (subkarpathische Gegend). Jenes flache Flysch-Hügelland und der gefaltete Karpathen-Flysch enthalten die Erdölzone, welche mit einer Maximalbreite von 40 km nach Westen zu bis an das Dimbovitzathal reicht, nach Osten zu sich immer mehr gegen die Karpathen verschmälert. Die Zone der „Klippes", die sarmathische Hochebene u. das eigentliche Flachland sind petroleumfrei. Dem Alter nach gehören die Petroleumquellen dem Senon, dem unteren Oligocän und dem Miocän an, in bezug auf Reichtum steht das Gebiet des Prahova wohl obenan. Hinsichtlich der Produktionsfähigkeit mit Rücksicht auf die geologischen Verhältnisse sind drei Klassen zu unterscheiden: 1. Die Moldau (besonders der Distrikt Bacău); 2. die Walachei (Putna-Distrikt, Gegend des Prahova); 3. das Gebiet Rîmnicu-Vîlcea, über das man überhaupt nichts weiſs. Im ganzen dürfte in Rumänien kaum eine lukrative Petroleumgewinnung möglich sein. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **38**. 416—19. 15/8.) Etzold.

E. D. Levat, *Praktischer Führer zur Aufsuchung und Ausbeutung des Goldes in Französisch Guyana.* Das Grundgebirge besteht aus von Gneiſsen u. Glimmerschiefern mit Lagen von weiſsem oder schwach gefärbtem Quarz bedeckten Granit. Erze (Sulfide und edle Metalle) finden sich nur in den alle diese Gesteine durchsetzenden Grünstein- und Quarzgängen. Von den Bergleuten wird namentlich eine aus groben Quarztrümern bestehende Schicht ausgebeutet. Die goldreiche Schicht (couche) liegt auf Schiefern, deren Schichtung nach und nach verschwindet, u. die nach vollständiger Zers. einen Thon (glaise) liefern. Der in Zers. begriffene *Diorit* kann bis 42% Eisen enthalten und ist dann ein poröses Brauneisen (roche à ravets),

das wie der frische Diorit Gold in sehr wechselnden Mengen enthält. Weitere Zers. führt zur terre de montagne mit frischen Gesteinsblöcken. Diese Gesteine enthalten im wesentlichen: Eisenoxyde und -hydroxyde, Titaneisen, Chromeisenstein, Granat, Turmalin, Staurolith, Rutil, Zirkon, Kupfer, Silber, Gold, Platin. Zus.: Von Maripa 1. zersetzter Diorit, 2. Roche à ravets, von Orique Pichevin 3. zersetzter Diorit, 4. Roche à ravets. In den frischen Gesteinen ist das Gold ganz fein verteilt, in den zersetzten bildet es Stücke von beträchtlicher Gröfse mit charakteristischen Formen. Weitere Mitteilungen beschäftigen sich mit den Gewinnungs- u. Transportmethoden, sowie den socialen Verhältnissen.

	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO	FeS_2	MgO	H_2O	Alkalien
1.	17,60	—	10,07	51,77	6,57	5,10	1,10	4,35	3,40
2.	—	54,70	12,10	8,55	5,50	—	4,10	14,40	—
3.	29,16	—	8,1	56,3	2,5	1,14	0,85	2,10	nicht best.
4.	—	59,40	14,50	6,50	4,80	—	3,10	10,10	—

(Annales des mines [9] **13.** 386—616; N. Jahrb. f. Mineral. **1902.** II. 85—86. 19/6. Ref. SOMMERFELDT.) HAZARD.

Analytische Chemie.

A. Grittner, *Bestimmung des Kalkes und der Magnesia im Wasser.* Vf. kritisiert die zur titrimetrischen Härtebestimmung des W. durch Seifenlsg. vorgeschlagenen Methoden. Die CLARK'sche Methode hat sich als durchaus unzuverlässig erwiesen. Auch die Methode von WINKLER (Z. anal. Ch. **40.** 82; C. **1901.** I. 855) giebt nach den eingehenden mitgeteilten Verss. keine brauchbaren Resultate. Die Abweichungen waren regellos und betrugen gegenüber der Gewichtsanalyse für Kalk bis +12°, für Magnesia bis —4,3°, für die Gesamthärte bis +5,3°. Sehr gut brauchbar ist dagegen die Methode von WARTHA in ihrer Modifikation durch PFEIFFER (Z. f. angew. Ch. **15.** 193; C. **1902.** I. 895). (Z. f. angew. Ch. **15.** 847 bis 852. 26/8. Budapest. Lab. d. k. ung. Staatseisenbahnen.) WOY.

Otto Schmatolla, *Calciumcarbonat in der Sättigungsanalyse.* Vf. empfiehlt die Anwendung reinen, kalt gefällten und bei 110° getrockneten Calciumcarbonats als Urtitersubstanz in der Sättigungsanalyse. (Apoth.-Ztg. **17.** 601. 30/8.) HENLE.

K. Friedrich, *Über eine mafsanalytische Bestimmungsmethode des Selens.* Nach FILHOL u. SENDERENS (C. r. d. l'Acad. des sciences **104.** 175) zerlegt pulverisiertes Selen Silbernitratlsg. leicht bei Siedehitze unter B. von Selensilber, seleniger S. und freier Salpetersäure:

$$4AgNO_3 + 3Se + 3H_2O = 2Ag_2Se + H_2SeO_3 + 4HNO_3.$$

Vf. hat die Vollständigkeit dieser Rk. geprüft. Es ist unbedingt erforderlich, dafs das Selen in sehr feiner Verteilung zur Anwendung kommt. Die Reduktion erfolgt vollständiger in ammoniakal., als in ursprünglich neutraler Lsg., da Selen u. Selensilber schon von verd. Salpetersäure beim Kochen in kurzer Zeit merklich angegriffen werden, während sie in NH_3 unl. sind. Es ist nötig, die ammoniakalische Lsg. mindestens 5 Minuten im Kochen zu erhalten und zu möglichst vollständiger Reduktion ein grofser Überschufs an Silbernitrat.

Vf. hat nunmehr folgende Titriermethode ausgearbeitet: Man fällt das Selen in möglichst verd. Lsg. in üblicher Weise, filtriert, wäscht sorgfältig aus, giebt das Filter in das Fällungsgefäfs zurück und kocht mit 10 ccm Ammoniak u. ca. 25 ccm $^1/_{10}$ n. Silbernitratlsg. über freier Flamme bei aufgedecktem Uhrglase. Nach 2 bis

3 Minuten scheidet sich Silberselenit in Form eines am Boden des Becherglases haftenden weifsen Belags ab. Diese Abscheidung tritt nicht ein, wenn die Selenmengen gering sind (etwa unter 5 mg), oder wenn Silbernitrat nicht im Überschufs vorhanden ist. Entsteht auf Zusatz noch einiger ccm Silberlsg. Trübung, so mufs zur Erreichung des Silberüberschusses mindestens noch das Doppelte des anfangs zugefügten Volums zugegeben werden. Nach nochmaliger Zugabe von 10 ccm NH_3 kocht man 5—10 Minuten, kühlt rasch ab, säuert mit einer Salpetersäure an, welche ca. 31,5 g HNO_3 pro Liter enthält, giebt zur klaren Fl. 2—5 ccm einer 10%igen Eisenalaunlsg. und titriert mit $^1/_{10}$ n. Rhodanammonlsg., wobei man zur besseren Erkennung der Beendigung nach dem Umrühren den Nd. absitzen läfst. 1 ccm $^1/_{10}$ n. Silbernitrat entspricht 5,914 mg Selen. Tellur und Schwefel dürfen nicht zugegen sein, da sich dieselben ähnlich wie Selen verhalten.

Bei Mengen über 50 mg Selen ist die Methode durch die Schwierigkeit, das Selen beim Fällen in feinster Verteilung zu erhalten, nicht mehr so genau, für die Praxis aber doch noch gut brauchbar. Bis zu 20 mg Selenmengen ist sie dem gewichtsanalytischen Verf. an Genauigkeit überlegen. (Z. f. angew. Ch. 15. 852—56. 26/8. Metallurg. Lab. d. Kgl. Bergakademie. Freiberg.) Woy.

H. A. Weber, *Über die Aufschliefsung der Silikate durch Borsäureanhydrid und über eine neue Methode zur Bestimmung des Fluors im Kryolith.* Vf. bildete die von Jannasch (C. 99. II. 222) angegebene Methode der Silikataufschliefsung weiter aus und zeigt, dafs sich auch die Andalusitgruppe und die Kieselfluoride, wie Topas etc., in dieser Weise behandeln lassen. Man kann SiO_2 neben F direkt bestimmen und auch den Graphit vollständig aufschliefsen. Für *Cyanit* von Lincoln in Nord-Carolina wurde nach vielen Verss. 1a. u. 1b. gefunden. — *Dumortierit* von Clip, Yuma County, Arizona gab 2. — Beim Zirkon gelang es nicht, die Schmelze vollständig in Lsg. zu bringen. — *Graphit* von Ceylon lieferte, nachdem C durch B_2O_3 vollständig oxydiert war, 3a., zur Bestimmung des C und H_2O wurde dann der Graphit mit Kaliumdichromat und Kieselsäure zusammen geschmolzen und so 3b. erhalten. — *Flufsspat* von Freiberg ergab nach dem Schmelzen mit B_2O_3 und Aufnahme der Schmelze in HCl in letzterer 1,56, bezw. 1,82 SiO_2, während also alles F als Borfluorid entweicht, bleibt die SiO_2 und kann so neben F quantitativ bestimmt werden, wie auch durch Analysen künstlicher Gemische erwiesen wurde. — *Topas* vom Schneckenstein lieferte 4a. und 4b., das W. wurde nach der Bleioxydmethode, F nach dem Aufschliefsen mit Pottasche als CaF_2 bestimmt. — Nach Jannasch's neuer Methode, das F mittels H_2SO_4 als HF auszutreiben u. als CaF_2 zu bestimmen, wurden folgende Mineralien analysiert: *Kryolith* von Grönland (5a. und 5b.). *Flufsspat* von Freiberg (hierbei wurde Phosphorsäure benutzt, da bei Verwendung von H_2SO_4 das entstehende Calciumsulfat den weiteren Angriff verhindert) (6a. und 6b.).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
1a.	37,21	60,78	—	0,33	—	1,35	0,52
1b.	37,11	61,00	—	0,34	—	1,34	0,41
2.	31,11	61,76	2,42	—	0,22	0,70	0,61
3a.	23,97	Sp.	10,11	0,78	1,53	1,34	1,49
3b.	39,22	—	—	—	—	—	—
4a.	33,39	55,17	—	—	—	0,69	0,77
4b.	33,35	55,47	—	—	—	0,78	0,76
6a.	1,56	0,62	—	49,33 [1])	—	0,46	0,60
6b.	1,82	0,49	—	49,16 [1])	—	0,42	0,51

[1]) Als Ca angegeben.

	H_2O	B_2O_3	C	F	Summe	O = F	Summe
1a.	—	—	—	—	100,19		
1b.	—	—	—	—	100,20		
2.	1,18	2,22	—	—	100,22		
3a.	—	—	—	—	39,22		
3b.	12,28	—	50,09	—	—		
4a.	1,72	—	—	14,53	106,27	6,11	100,16
4b.	1,61	—	—	14,38	106,35	6,06	100,29
6a.	0,23	—	—	47,56	100,36		
6b.	0,23	—	—	47,72	100,35		

	F	Na	Al	Ca	Mg	K	H_2O	C	SiO_2	Summe
5a.	49,19	30,38	13,39	1,51	0,81	1,55	1,66	0,84	0,27	99,60
5b.	49,06	30,49	13,17	1,46	0,79	1,71	1,82	0,83	0,22	99,55.

(Inaug.-Dissert. Heidelberg 1900. 38 SS.; Centralblatt für Mineralogie etc. **1902**. 504 bis 507. 15/8. Ref. BAUER.) HAZARD.

F. Seiler und **A. Verda**, *Über die quantitative Bestimmung des Eisens.* Vff. prüften die Bestimmung des Eisens nach der kolorimetrischen Methode mit Kaliumferrocyanid, mit Ammonrhodanat und arbeiteten schliefslich eine neue kombinierte Methode aus. Als Vergleichslsg. diente eine Eisenchloridlsg. 1 ccm = 0,001 g Eisen. Man wandelt die zu untersuchende Substanz in eine Eisenchloridlsg. um, neutralisiert die Lsg., säuert sie mit 5 Tropfen konz. Salzsäure an, versetzt sie in einem Mefscylinder von 200 ccm mit 3 ccm einer 1%igen Ferrocyankaliumlsg. und verd. auf 200 ccm. Man bekommt eine blaue Lsg., die gewöhnlich mehr gefärbt ist als die Vergleichslsg. Davon nimmt man 20 ccm und verd. unter öfterem Umschütteln langsam mit W., bis man die gleiche Nüance bekommt, wie die der Vergleichslsg., die in 200 ccm 0,001 g Eisen enthält. Um den Vergleich genauer ausführen zu können, werden dem zum Verdünnen genommenen W. pro 200 ccm 3 ccm 1%ige Ferrocyankaliumlsg. zugegeben. Man mifst genau das schliefsliche Vol. in der verd. Fl. und hat den Ansatz 20: n = 0,001 g Fe : x. Die Methode mit Kaliumferrocyanid hat den Vorteil, dafs die blaue Färbung eine ziemlich beständige ist, sie wird durch die meisten Salze nicht gestört. Verss. mit Chlormagnesium, mit Aluminiumsalzen, Chlorzinn, Calciumsalzen gaben keine Änderung. Auch der Zusatz von Hypochloriten greift die blaue Färbung nicht an.

Die kolorimetrische Methode mit Rhodanammon hat schon vielfache Bearbeitung gefunden. Vff. nehmen 1 ccm ihrer Urlösung, setzen 5 ccm einer 5%igen Ammonrhodanatlsg. zu, verdünnen auf 200 ccm und vergleichen damit die zu untersuchende Eisenlsg. mit weniger als 0,01 g Eisen wie oben.

Die von den Vff. ausgearbeitete Methode lehnt sich an den Vorschlag von MORATH (Z. anorg. Ch. 1. 211; C. **92**. I. 964) an und benutzt die Umsetzung:

$$3[Fe(CN)_6K_4] + 2Fe_2(CNS)_6 = [Fe(CN)_6]_3Fe_4 + 12KSCN.$$

Versetzt man eine verd., hellrote Lsg. von Eisenrhodanat mit Ferrocyankalium, so verschwindet die rotbraune Farbe, und eine grüne, später blau werdende Färbung wird sichtbar, sobald die angewendete Menge des Ferrocyankaliums der von der Theorie zum Zersetzen des Eisensulfocyanats verlangten entspricht. Die Titrierlsg. enthält 0,97 g Ferrocyankalium im Liter, 5 ccm = 0,001 g Eisen. Die zu untersuchende gelöste Substanz, in der das Eisen in Ferrichlorid umgewandelt worden ist, wird auf 100 ccm verd., 10 ccm von dieser Lsg. werden in einem Mefscylinder mit überschüssigem Ammoniumrhodanat behandelt und auf 50 ccm verd. 10 ccm von dieser Verdünnung werden in ein Becherglas gebracht, mit W. gemischt, bis man

eine hellrote Färbung bekommt, und dann mit Ferrocyankalium titriert. Bei dieser Verdünnung ist 1 ccm verbrauchte Titrierlsg. = 0,01 g Eisen in Originalsubstanz. Bei sehr verd. Eisenlsgg. bringt man das Ammoniumrhodanat direkt in die Fl., verd. auf 100 ccm, nimmt davon 20 ccm und titriert wie oben angegeben. Jedes angewendete ccm der Titrierlsg. entspricht 0,001 g Eisen. (Chem.-Ztg. **26**. 803—4. 27/8. Kantonslab. f. Nahrungsmitteluntersuchungen in Lausanne.) WOY.

A. Beythien, *Zur Bestimmung der Borsäure in Margarine.* 50—100 g Margarine werden in einem weithalsigen, durch einen Kautschukstopfen verschließbaren Erlenmeyerkolben abgewogen, mit 50 ccm h. W. kräftig durchgeschüttelt, noch h. nach eingetretener Schichtentrennung durch ein trockenes Papierfilter filtriert und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Ein aliquoter Teil des Filtrates, meist kann man 40 ccm verwenden, wird mit $^1/_{10}$-n. NaOH unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator neutralisiert u. darauf nach Zusatz von 25 ccm Glycerin zu Ende titriert. Gleichzeitig wird der Titer der Lauge durch einen unter gleichen Konzentrationsverhältnissen mit bekannten Borsäuremengen angestellten blinden Vers. ermittelt. Für die Zwecke der Praxis erhält man hinreichend genaue Werte, wenn der Wassergehalt der Margarine zu 10% angenommen wird. Eine Abweichung von 4% W. beeinflußt das Ergebnis der Borsäurebestimmung nur um 3,6%, giebt also, statt 0,100% Borsäure, 0,103%. Diese genügend genaue Methode ist sehr einfach, gestattet die Anwendung beliebig großer Fettmengen und ist in gleicher Weise auf alle anderen Fette anwendbar. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. **5**. 764—66. 15/8. [Juni.] Chem. Untersuchungsamt der Stadt Dresden.) WOY.

G. Gittelmacher-Wilenko, *Zur Bestimmung der Xanthinkörper und der Harnsäure im Harne.* Vf. prüfte, ob die von L. NIEMILOWICZ veröffentlichte sog. Oxydationsfiltrationsmethode zur Bestimmung der Xanthinkörper im Harne (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 264; C. **1902**. II. 304) auch bei pathologischen Harnen auf keine größeren Schwierigkeiten stößt, und ob die von dem Genannten ausgesprochene Vermutung sich bewahrheite, daß durch Kombination dieses Verf. mit dem von DENIGÈS die Harnsäure im Harne quantitativ bestimmt werden kann.

Bei Einführung einiger kleiner Abänderungen des Verf. zur Bestimmung der Xanthinkörper war dasselbe auch bei pathologischen Harnen ebenso genau, wie die Methode von SALKOWSKI; es ist weniger umständlich und schneller ausführbar, als diese. In manchen Fällen aber bereitet die Ausführung der Methode Schwierigkeiten, besonders wegen der reduzierenden Eigenschaften oder der Färbung, die nach der Oxydation entstehen. Eiweiß beeinträchtigt die Bestimmung nicht, ebensowenig Zucker. Bei Rheumaharnen ist die Farbe, die sie in alkal. Rk. annehmen, störend für die Wahrnehmung der Endrk. Die Kombination der Verff. von DENIGÈS und NIEMILOWICZ zur Bestimmung der Harnsäure wurde durch Parallelbestimmungen mittels der Methode LUDWIG, event. GEELMUYDEN geprüft. Die Summe der Purinderivate wurde nach DENIGÈS bestimmt und die Xanthinkörper nach NIEMILOWICZ; von der Anzahl ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg., die man nach DENIGÈS erhält, subtrahiert man die ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. nach NIEMILOWICZ und multipliziert die Differenz mit 4,2; diese Zahl entspricht mg Harnsäure in 100 ccm Harn. Vf. hält die Kombinationsmethode für eine bequeme und genaue. (Ztschr. physiol. Ch. **36**. 20—27. 9/8. [2/7.] Med.-chem. Lab. d. Univ. Lemberg.) PROSKAUER.

Adolf Jolles, *Über die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn.* Von G. MATRAI (Ztschr. physiol. Ch. **35**. 205; C. **1902**. II. 304) ist die vom Vf. empfohlene Methode zur Harnsäurebestimmung (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 222; C. **1900**. I. 1105) ungünstig beurteilt worden. Vf. führt dagegen an, daß O. MAKOWKA (Chem.-Ztg. **25**. No. 103; C. **1902**. I. 377) zu günstigen Ergebnissen gelangt ist.

Wahrscheinlich hat MATRAI die Oxydationsverss. mit reiner Harnsäure in stark saurer Lsg. durchgeführt, wobei zur Zers. der abgewogenen Harnsäuremengen erheblich weniger $KMnO_4$ verbraucht wird, als thatsächlich erforderlich ist. Ein anderer Fehler MATRAI's liegt in der Neutralisierung der stark sauren Lsg. mit konz. Lauge. (Ztschr. physiol. Ch. **36**. 39—41. 9/8. [3/7.] Chem.-mikr. Lab. von M. u. A. JOLLES. Wien.) PROSKAUER.

Carl Arnold und **Curt Mentzel**, *Die quantitative Bestimmung des Harnstoffs nach Folin und mit verdünnter Alkalilauge.* Die Nachprüfung des FOLIN'schen Verf. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 504; C. **1901**. II. 506) war nicht günstig ausgefallen. Man darf sich mit einem Destillat von 500 ccm nicht begnügen, sondern erhält auch noch bei der Dest. von weiteren 500 ccm NH_3 ein Destillat. Die zur Zers. des zugesetzten $MgCl_2$ vorgeschriebene Menge von Natronlauge ist ebenfalls unzureichend. — Bei dem Verf. können gröfsere Mengen des erhaltenen NH_3 nicht vom Harnstoff herrühren; die Methode wäre also, selbst wenn sie mit Harnstoff richtige Resultate gäbe, doch nicht auf Harn ohne weiteres anwendbar. Weder längeres Erhitzen, noch Vermehrung des $MgCl_2$ änderten die ungünstigen Resultate. — Kochen des Harns mit 10%iger Natronlauge zur Spaltung des Harnstoffes in $CO_2 + NH_3$ in einem besonderen App. führte ebenfalls nicht zum Ziele. (Ztschr. physiol. Ch. **36**. 49—52. 9/8. [9/7.] Chem. Lab. d. tierärztl. Hochsch. Hannover.) PROSKAUER.

Richard Kissling, *Zur Bestimmung der Viskosität von Schmierölen.* Bei Viskositätsbestimmungen besteht noch keine Einheitlichkeit bezüglich der Wahl der Versuchstemperaturen, bezw. darüber, ob die Viskosität eines Mineralschmieröles, z. B. bei Bestimmungen mittels des ENGLER'schen App., bei verschiedenen, weit auseinander liegenden Wärmegraden ermittelt werden müsse. Vf. verneint dies im allgemeinen, da einmal die Unterschiede in der Viskosität von Schmierölen bei verschiedenen Wärmegraden nur geringfügige sein dürften, da ferner die Viskositätsbestimmung meist nur eine Identitätsrk. darstellt, u. die Güte eines Schmiermittels doch in weit höherem Grade durch sein Adhäsions-, sein Haftungsvermögen, als durch seine Kohäsionskraft, seine innere Reibung, bedingt wird. Vf. schlägt nun als für die Praxis geeignet die drei Versuchstemperaturen 25° (für die Mehrzahl der Spindel- u. Lageröle), 50° (für hochviskose Lager- u. dünnflüssige Cylinderöle) und 100° (für die Mehrzahl der Cylinderöle) vor. Bei wesentlich über 100° liegenden Temperaturen werden auch für hochviskose Cylinderöle die Auslaufzeiten so kurz, dafs etwalge Unterschiede kaum noch zur Geltung kommen, zumal die Versuchsfehler um so gröfser werden, je höher die Versuchstemperatur ist. Um die Temperatur konstant zu erhalten, stellt Vf. die Viskosimeter in einen kleinen, vorn offenen Holzverschlag und erwärmt den so abgekleideten Raum gleichmäfsig durch einen Heizkörper, z. B. einen mit Asbestplatten belegten Trockenschrank. Durch Verringerung oder Vergröfserung des Abstandes zwischen dem Viskosimeter und dem Heizkörper gelingt es leicht, die Temperatur des W. u. des Öles bei 25, bezw. 50° beliebig lange konstant zu erhalten; für die Temperatur von 100° empfiehlt sich die Verwendung eines mit geschlossenem Wasserbad und Steigrohr versehenen Viskosimeters. Anlafs zu Differenzen in Viskositätsbestimmungen und zu Fehlerquellen giebt nach Erfahrungen des Vf.'s die zu wenig beachtete Beschaffenheit der inneren Wandung des Ausflufsröhrchens, u. empfiehlt Vf. in den vom deutschen Verbande für die Materialprüfungen der Technik aufgestellten Grundsätzen für die Prüfung von Mineralschmierölen die Wörter „die obere Mündung des Ausflufsröhrchens etc." zu ersetzen durch „die innere Wandung von beiden Seiten mit der Lupe auf das Vorhandensein etwaiger Verunreinigungen (insbesondere von Gewebsfasern) zu untersuchen". (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 202—3. September.) ROTH.

Technische Chemie.

Otto Mühlhaeuser, *Zur Geschichte der Entdeckung des Siliciumcarbids und des Graphits.* Vf. erwidert auf die Behauptung von ACHESON (S. 549), Vf. hätte an der Entdeckung des Siliciumcarbids u. des Graphits als Nebenprod. dieser B. keinen Anteil, dafs ACHESON in letzter Instanz nur auf Grund von Vf.'s Analysen sein Patent erhalten habe, und dafs ohne Vf.'s in kürzester Zeit durchgeführte, erfolgreiche Arbeiten überhaupt das ganze Unternehmen in Frage gestellt worden wäre. Vf. hätte als erster die Zus. der beim Siliciumcarbidprozesse entstehenden Prodd. festgestellt, während ACHESON als Nichtchemiker gar nicht das wissenschaftliche Rüstzeug gehabt hätte, um rein chemische Fragen auf experimentellem Wege zu lösen. Entdecker des Carborundums sind die Brüder EUGEN H. und ALFRED H. COWLES im Jahre 1884. ACHESON hat da angeknüpft, wo diese die Sache fallen liefsen, indem er lediglich die technische Seite verbesserte. Vf.'s Anteil beschränkt sich im wesentlichen auf die Entdeckung des Wesens des Prozesses und der Natur der dabei entstehenden Haupt- u. Nebenprodd. (Chem.-Ztg. **26**. 807—8. 27/8.) WOY.

F. Haber, *Über Aluminiumdarstellung.* Über die Verss. zur Darst. von Aluminium im Laboratorium haben HABER u. GEIPERT (Z. f. Elektrochemie **8**. 1. 26; C. **1902**. I. 378) schon berichtet. Nachzutragen ist die Angabe, dafs das Aussehen der erhaltenen Aluminiummassen die Annahme wahrscheinlich macht, dafs das geschmolzene Aluminium die Kohlekathode nicht benetzt. Wichtig ist es, die Wärme zusammenzuhalten, was durch Anwendung grofser, durch Asbest vor Wärmeverlust geschützter Blöcke geschieht, da der Wärmeverlust durch erhöhten Spannungsaufwand gedeckt werden mufs. Ein Abstechen des Aluminiums ist auch im technischen Betrieb nicht gebräuchlich. Das Metall wird hier durch Ausschöpfen aus dem Bade entfernt. Aluminiumcarbid bildet sich an der Aufsenseite der Aluminiummassen, wo dieselben die Kathoden berühren, ohne in das Innere des Metalls einzudringen. Die Anode lockert sich aufserhalb des Bades dicht über der Berührungsstelle mit diesem auf. Das bedingt wahrscheinlich auch in der Technik eine Anwendung kurzer Anoden bei häufiger Auswechselung. Kurze Anoden empfehlen sich schon wegen des nicht unbedeutenden Spannungsabfalls in der Anode. Die Anodenstromdichte soll schon wegen dieses Spannungsabfalls nicht zu hoch genommen werden, etwa 5 Amp./qcm. Hohe Anodenstromdichte bedingt auch hohe Badtemperatur. Diese könnte wegen des verringerten Widerstandes zweckmäfsig erscheinen. Aber der Energieverlust für die Heizung des Bades überwiegt diesen Vorteil. Es kommt hinzu, dafs die Stromausbeute um so schlechter ist, je höher die Temperatur ist. Das liegt wahrscheinlich daran, dafs das abgeschiedene Aluminium sich in Form eines Nebels, ähnlich wie bei den Verss. von LORENZ mit Chlorzink und Chlorblei, in dem Bade verteilt u. an der Anode wieder oxydiert wird. Diese Verteilung des Aluminiums in der Schmelze ist um so gröfser, je höher die Temperatur ist. In Verss., in denen die kathodische Stromausbeute nur 30% betrug, war der Verlust von Kohle an der Anode nahezu so grofs, wie dem gewonnenen Aluminium nach der Gleichung:

$$Al_2O_3 + 3C = 2Al + 3CO$$

entsprach. Wäre ein grofser Teil des Aluminiums, ohne an die Anode zu gelangen, an der Badoberfläche verbrannt, so hätte der Kohleverlust der Anode gröfser sein müssen. Der angewandte künstliche Kryolith entsprach den Formeln $AlF_3 \cdot 1{,}86\ NaF$ bis $AlF_3 \cdot 2{,}28\ NaF$. Der Siliciumgehalt desselben und der der Thonerde kann auch technisch sehr klein gehalten werden. Der Siliciumgehalt des technischen Aluminiums

stammt wahrscheinlich hauptsächlich aus den Anoden. Der Thonerdegehalt des Bades betrug etwa $^1/_6$—$^1/_8$ Masse. Wenn Thonerde ganz fehlt, ist der Spannungsverbrauch gröfser, etwa 12 Volt bei 320 Amp. Setzt man Thonerde zu, so sinkt er auf etwa 8 Volt. Technisch kommt man wahrscheinlich mit 6 Volt aus. Eine zu grofse Thonerdemenge erhöht, namentlich wenn die Thonerde sehr dicht ist, die Gefahr des Einfrierens. Zuweilen steigt die Spannung stark an, während der Strom fällt. Man kann sich helfen, indem man die Anode etwas hebt und den Strom vorübergehend abstellt. Dadurch wird der Kontakt des Metalls mit der Kathode, dessen Abreifsen die Ursache des Stromabfalls war, wieder hergestellt. (IX. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg. [10/5.*]; Z. f. Elektrochemie 8. 607 bis 616. 21/8.) BODLÄNDER.

W. Rosenhain, *Die Umkrystallisation des Platins.* So wie Blei, Zinn, Zink u. Kadmium bei ziemlich tief unter dem F. liegenden Temperaturen umkrystallisieren (Phil. Trans. A. **195**. 279—301) scheint es auch beim Platin der Fall zu sein. Bekanntlich wird letzteres brüchig, wenn es längere Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, und erhält auf der Oberfläche Zeichnungen, ähnlich wie das galvanisierte Eisen. Diese Erscheinung wurde dem C, bezw. dem Acetylen zugeschrieben, aber wohl mit Unrecht. U. Mikr. sieht die Oberfläche alsdann ähnlich der geätzter krystalliner Metalle aus. Dafs wirklich eine krystalline Beschaffenheit vorliegt, wird dadurch bewiesen, dafs erstens die Erscheinung durch Behandlung mit Königswasser intensiver hervortritt, was nicht der Fall wäre bei einer oberflächlichen Lage von Platincarbon, ferner, dafs die nämliche Oberflächenbeschaffenheit auch bei einem neuen Tiegel hervorgerufen wurde, der lange unter ständiger O-Zufuhr erhitzt wurde. Erhitzt, ist das umgewandelte Platin sehr brüchig, so dafs ein nur noch rotglühender Tiegel beim Herunterfallen zersprang; die Bruchflächen lehrten, dafs die oberflächlich sichtbaren Krystalle durch die ganze Wandung hindurchgingen, also nicht blofs eine dünne Lage bildeten. Nach alledem dürfte eine wirkliche Umkrystallisation des zuvor blofs bei niedrigen Temperaturen gewalzten und geprefsten Metalls vorliegen, dabei könnte sich aber eigentlich die Oberfläche nicht ändern, so dafs wahrscheinlich gleichzeitig noch ein Anätzen durch die Flammengase stattfindet. (Proc. Royal Soc. London **70**. 252—54. 12/7.) ETZOLD.

P. Schestakoff, *Über den Gehalt an freien Fettsäuren natürlicher Fette u. Öle.* (Schlufs von S. 670.) Im allgemeinen ist der Gehalt an freien Fettsäuren in pflanzlichen Ölen viel geringer als in tierischen. Leicht faulende Ölsamen geben, wie z. B. Kokosnüsse, ein mehr saures Prod. als die nicht faulenden. Bei technischen Bestimmungen wird die Säurezahl meist in mg KOH, bezw. auf 1 g Fett oder auf Ölsäure berechnet, angegeben, während für genaue Bestimmungen die zur Neutralisation des Fettes erforderliche Alkalimenge auf die dem ermittelten mittleren Molekulargewicht der Fettsäuren entsprechende Säure umgerechnet werden sollte. Eine derartige Umrechnung ist durchweg für pflanzliche Öle erforderlich, bei denen das Molekulargewicht der SS. grofsen Schwankungen unterworfen ist. In einer Tabelle stellt Vf. in gleicher Weise, wie vorher für die animalischen, so für die pflanzlichen Öle russischer Herkunft ihren Gehalt an freien Fettsäuren (Minimum u. Maximum) zusammen. Die gefundenen Zahlen sind auf reines Fett berechnet, wenn auch die Bestimmungen selbst, abgesehen von einigen Kalk- und andere Seifen enthaltenden Fettsorten, mit ungereinigtem Fett vorgenommen werden können. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 203—4. September. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Fabriken A. M. SHUKOFF.) ROTH.

M. Tortelli und **A. Pergami**, *Über das mittlere Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren von Fetten.* (Schlufs von S. 670.) Aus ihren Unterss. ziehen Vff.

folgende Schlußfolgerungen. 1. Die in der Litteratur angegebenen mittleren Molekulargewichte der unl. Fettsäuren von Fetten und Ölen sind meistens falsch, weil sie aus der Säurezahl der SS. berechnet sind, ohne Berücksichtigung der inneren Anhydride oder Laktone, welche stets in einer gewissen Menge in den Ölen u. Fetten enthalten sind. Die genauen mittleren Molekulargewichte der SS. erhält man nur durch Verseifung, d. h. durch Behandeln mit einem Überschuß von Lauge in der Wärme und Zurücktitrieren dieses Überschusses mit Mineralsäure. — 2. Der Vergleich des aus der Säurezahl berechneten mittleren Molekulargewichts der unl. SS. mit dem aus der Verseifungszahl berechneten giebt Aufschluß über die Beschaffenheit und über das Alter des Öles, aus dem die SS. gewonnen wurden. Man findet nämlich die Laktone oder inneren Anhydride, welche sicher den Grund dieser Differenz bilden, in den Fetten gewöhnlich in um so größerer Menge, je älter u. verdorbener die letzteren sind. — Vff. betonen, daß wenn auch die flüssigen Fettsäuren hauptsächlich an der Laktonbildung teilnehmen — weshalb die Öle im allgemeinen eine größere Menge von Laktonen als die festen Fette enthalten — auch alle anderen Fettsäuren, ausgenommen die *Stearinsäure*, einer ähnlichen Umwandlung unterliegen. Die inneren Anhydride sind in den Ölen und Fetten im allgemeinen wohl als Glyceride anzunehmen, denn die aus der Differenz der S. und Verseifungszahl berechnete Menge von Laktonen ist in den neutralisierten, d. h. mittels absoluten A. von den freien Fettsäuren und den Anhydriden befreiten Ölen fast dieselbe wie in den ursprünglichen Ölen. Bei der als sehr rein bezogenen *Erukasäure* ließ das aus der Verseifungszahl dieser S. berechnete Molekulargewicht eine Verunreinigung zu etwa 10—12% durch Palmitinsäure erkennen, worauf auch die Bestimmung der Jodzahl, aber nicht die der Säurezahl oder die des F. hinwies. In *Handelsölsäuren* fanden Vff. in Bestätigung der Beobachtungen von FAHRION sowie von DIETZ unverseifbare Substanzen, halten aber diese, wenigstens der Hauptsache nach, für Unreinheiten von der Darst. und dem Ausgangsmaterial her. Denn eine von den Vff. selbst aus Rindertalg dargestellte Ölsäure enthielt sogar nach zweijährigem Stehen am Licht keine merklichen unverseifbaren Substanzen, während eine nach dem Verf. von GOTTLIEB aus den flüssigen Fettsäuren des Olivenöls gewonnene Ölsäure in frischem Zustand weder Unverseifbares, noch Laktone enthielt und fast mit den theoretischen Werten übereinstimmende Säure- und Jodzahlen ergab. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 9. 204—5. September. Genua. Chem. Lab. Abt. f. Zölle.) ROTH.

R. Namias, *Einwirkung verschiedener Chromverbindungen auf die Gelatine und ihre technische Bedeutung.* Mehr als alle anderen Metallverbb. bewirken bekanntlich Chromsalze ein Unlöslichwerden der Gelatine. Vergleichende Verss. aber ergaben, daß, entgegen der bisherigen Annahme, der gewöhnliche Chromalaun, $K_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$, und ebenso der entsprechende Ammoniakchromalaun, nur eine sehr geringe, unl. machende Wirkung auf Gelatine besitzen. Den Grund hierfür sieht Vf. in dem geringen Säuregehalt dieser Verbb. und ließ sich die Wirkung auch durch Neutralisieren, z. B. mit Ammoniak kaum steigern. Andere Chromsalze, wie das Chlorür, Acetat und Tartrat zeigen nur minimale Wirkungen, auch nach vorheriger Neutralisation. Das Unlöslichwerden der Gelatine beruht auf Verbindungsfähigkeit der Gelatine mit Chromoxyd unter Bildung unlöslicher Verbindungen. Die größere Wirksamkeit des *Chromsulfats* gegenüber allen anderen Chromsalzen beruht nach Verfasser auf der größeren Tendenz desselben, in Lösung in Chromoxyd und H_2SO_4 zu dissociieren, während die anderen Salze, wie die der organischen SS., nur wenig dissociieren, bezw. nicht Chromoxyd bilden. Die Ggw. von freier S. hindert die Abscheidung des Chromoxyds aus der Fl. u. seine Verb. mit der Gelatine, daher nimmt auch die mit der Zeit sauer werdende Chromsulfatlsg. bei wiederholter Benutzung an Wirksamkeit ab. Die mit einer basischen oder neutralen Chromalaunlsg.

behandelte Gelatine behält ihre grünliche Färbung auch bei wiederholtem Waschen bei. Bei Verss. mit neutralen Chromaten und Bichromaten erforderte ein Gelatineblatt, z. B. in eine 5%ige Kalium- oder Ammoniumbichromatlsg. getaucht u. dann getrocknet, im Dunklen mehrere Monate, um ganz unl. zu werden; im Licht ging es weit schneller, wobei die Gelatine sich bräunte. Der Mechanismus dieser Umwandlung ist ziemlich kompliziert, indem unter Einw. des Bichromats sich wohl Chromchromat, $Cr_2(CrO_4)_3$, bildet, das sich vielleicht analog dem Chromsulfat, in $Cr_2O_3 + 3CrO_3$, zerlegt. In der mittels Bichromat unl. gemachten und durch Waschen ganz farblos erhaltenen Gelatine liefs sich immer Chrom nachweisen. *Al-Salze* zeigten eine weit geringere Wirkung, als Cr-Salze, doch erhielt Vf. eine besonders wirksame und ein nur wenig gefärbtes Prod. liefernde Fl., als er eine 10%ige Chromalaunlsg., die ein wenig mit NH_3 gefälltes Chromoxydhydrat suspendiert enthielt, nach Zusatz von 10% Aluminiumalaun einige Zeit kochte. — Wie auf Gelatine wirken Chromsalze auch auf *Albumin*, *Casein* und *Gummi*, und zwar am besten und raschesten wieder eine neutrale oder basische Chromsulfatlsg. Praktischen Wert besitzen diese Verss. nach Vf. für die Gerberei, die Darst. wasserdichter Gewebe etc., sowie für photographische Zwecke, und hat Vf. insbesondere durch Einw. von basischem Chromalaun auf Gelatinecaseïngemische sehr harte, mannigfach gefärbte, zu verschiedensten Zwecken geeignete Massen erhalten können. (Boll. Chim. Farm. **41**. 525—28. Aug.) ROTH.

J. F. **Hoffmann**, *Zur Theorie der Steinkohlenbildung.* Vf. hat bei Verss. mit Kleie die Beobachtung gemacht (Wchschr. Brauerei **1897**), dafs bei Kleien, wie anderen organisierten Substanzen, welche in gröfserer Menge lagern, sobald eine bestimmte Temperatur erreicht ist, eine lebhafte Wärmeentw. auftritt, welche bis zur vollständigen Verkohlung des Inneren führen kann, ja bis zur B. von glänzendem Graphit. Vf. knüpft hieran thermochemische Berechnungen, welche bei der Kohleabscheidung aus Kohlehydraten Geltung haben könnten. Bei Eiweifsstoffen und Fett ist die Möglichkeit einer Wärmeentw. bis 900° noch leichter gegeben. Die Selbstentzündung geölter Stoffe, von Pflanzennährstoffen, wie Heu, Mais, Getreide, schliefslich von Brennstoffen wird an gröfseren derartigen Bränden erläutert. Überall war die B. fester Kohle im Inneren der M. zu beobachten. Vf. schliefst hieraus, dafs auch bei der B. der Steinkohle höhere Temperaturen mitgespielt haben müssen, und dafs die Umwandlung angehäufter organischer MM. in Kohle unter Umständen in sehr kurzer Zeit vor sich gegangen sein kann. (Z. f. angew. Ch. **15**. 821—31. 19/8. Berlin.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 6b. Nr. 134671 vom 5/5. 1901. [9/9. 1902].

Valentin Lapp, Leipzig-Lindenau, *Verfahren zur Vergärung von untergärigem Bier, insbesondere in verhältnismäfsig grofsen Mengen auf einmal.* Die Vergärung wird von Anfang bis zu Ende bei Einhaltung einer über 10° (bis 15 u. 20°) liegenden Temperatur unter Druck durchgeführt, bis der gröfste Teil des Zuckers vergoren ist. Als Druckmittel wird im Anfange der Gärung Druckluft oder Kohlensäure und im weiteren Verlauf der Gärung zu ihrer Beschleunigung Druckluft oder flüssige Luft verwendet, wodurch die Arbeit der Hefe wesentlich unterstützt wird, insbesondere, wenn die flüssige Luft in die Fl. eingespritzt wird, wodurch das gärende Bier aufgewirbelt wird, was für den guten und schnellen Verlauf der Gärung vorteilhaft ist.

Kl. 12i. Nr. 134134 vom 11/10. 98. [10/9. 1902].

Frank Billings Felt, Chicago, *Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus atmosphärischer Luft.* Das Verf. besteht darin, daſs man abwechselnd *Dampf* und *Luft* auf ein verflüssigtes, bezw. geschmolzenes *Alkalimanganat* in einem u. demselben Behälter einwirken läſst, wobei man die M. in einer derartigen beständigen Zirkulation, z. B. durch in die M. eingesetzte, abwechselnd mit Dampf u. Luft betriebene Strahlrohre, erhält, daſs die (beim Aufsteigen in den Strahlrohren) behandelten Teile der M. sofort auf die (auſserhalb der Strahlrohre befindlichen) unbehandelten Teile der M. zu liegen kommen und von den der Behandlung gerade (in den Strahlrohren) unterliegenden Teilen in geeigneter Weise (durch die Wände der Strahlrohre) getrennt gehalten werden. Auf diese Weise soll eine vollständige Oxydation und Desoxydation (Austreibung von Sauerstoff) gewährleistet werden.

Kl. 12i. Nr. 134233 vom 29/5. 1901. [10/9. 1902].

Graham Forester, Swansea (Engl.), *Verfahren zur Gewinnung von nicht hygroskopischem Kochsalz in reinem körnigen Zustande.* Das unreine Salz wird in einem geschlossenen Behälter unter Druck verdampft, und die Dämpfe werden in eine zweite, beträchtlich kältere Kammer geblasen, in welcher eine Expansion u. dadurch eine rasche Abkühlung sowie Kondensation der Dämpfe eintritt. Auf diese Weise soll das Salz in auſserordentlich feinem, gekörntem Zustande erhalten werden.

Kl. 12p. Nr. 134197 vom 17/4. 1901. [6/9. 1902].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Zinkgelatoseverbindungen.* Während zur Darst. von wasserlöslichen Silberverbindungen die verschiedensten Albumosen, wie Protalbumosen, Deuteroalbumosen, Heteroalbumosen, die Leimalbumosen (Gelatose) etc. verwendbar sind, war es seither nicht möglich, durch Wechselwirkung von Zinksalzen und Eiweiſsalbumosen, z. B. Protalbumose, Verbb. zu erhalten, die einen einigermaſsen genügend hohen Gehalt an Metall enthielten, um noch für therapeutische Zwecke in Betracht zu kommen. Mit einer bestimmten Albumoseart, nämlich mit den sog. *Gelatosen* ist es nun möglich, zu ll. Albumoseverbb. des Zinks zu gelangen, die einen relativ hohen Metallgehalt aufweisen. In den *Zinkgelatoseverbindungen* ist die Reizwirkung der Zinksalze bedeutend herabgesetzt, während deren adstringierende Wirkung vollkommen erhalten geblieben ist; durch letzteres zeichnen sie sich vor den aus der Patentschrift 101 683 (C. **99**. I. 1093) bekannten Zinkverbb. der Globuline aus. Die Darst. der Zinkgelatoseverbb. erfolgt in der Weise, daſs man anorganische oder organische Salze des Zinks auf die Leimalbumosen in Ggw. eines Lösungsmitteln einwirken läſst. Man erhält so z. B. durch Fällen mit A. Verbb., die ca. 6% Zink enthalten.

Kl. 12p. Nr. 134307 vom 15/11. 1901. [15/9. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 117095 vom 28/2. 99.; vgl. C. **1901**. I. 236.)

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Dichinaalkaloidkohlensäureestern.* Gemäſs Patent 134308 (nachstehend) erfolgt die Herst. der Dichinaalkaloidkohlensäureester in der Weise, daſs man auf 2 Mol. Alkaloid 1 Mol. Phenolcarbonat bei höherer Temperatur (über 150° C.) einwirken läſst. Weitere Verss. haben nun ergeben, daſs für das Zustandekommen der Rk. eine so hohe Temperatur nicht notwendig ist, sondern daſs lediglich die angewendeten Mengenverhältnisse in Betracht kommen.

Man erhält z. B. aus wasserfreiem Chinin und Phenolcarbonat schon durch Erhitzen auf 120—130° das *Dichinincarbonat.*

Kl. 12p. Nr. 134308 vom 13/10. 1901. [11/9. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 117095 vom 28/2. 99.; früheres Zus.-Pat. 134307; vorstehend.)
Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Dichinaalkaloidkohlensäureestern.* Während gemäfs dem Hauptpatent bei der Einw. von überschüssigen Phenolcarbonaten auf Chinin gemischte Kohlensäureester der Formel $R \cdot O \cdot CO \cdot C_{20}H_{23}N_2O_2$ entstehen, erhält man symmetrische Dichinaalkaloidkohlensäureester, wenn man auf 2 Mol. Alkaloid nur 1 Mol. Phenolcarbonat einwirken läfst u. zugleich bei höheren Temperaturen arbeitet, z. B. erhält man so aus Chinin und Phenolcarbonat durch Erhitzen auf 170—180° das *Dichinincarbonat* gemäfs der Gleichung:

$$2C_{20}H_{24}N_2O_2 + CO(OC_6H_5)_2 = CO(C_{20}H_{23}N_2O_2)_2 + 2C_6H_5OH.$$

Das so dargestellte Dichinincarbonat schm. bei 185,5° u. hat die in der Patentschrift 105666 (C. **1900**. I. 319) angegebenen Eigenschaften. Die Patentschrift enthält noch ausführliche Beispiele für die Darst. von Dichinincarbonat aus Chinin und Guajakolcarbonat sowie von *Dicinchonidincarbonat* aus Cinchonidin und Thymolcarbonat.

Kl. 12q. Nr. 133950 vom 3/2. 1900. [6/9. 1902].
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure.* Das *Phtalchlorimid* wird unter Eiskühlung mit der etwa 4 Mol. Ätznatron entsprechenden Menge etwa 8%iger Natronlauge versetzt und einige Stunden unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung digeriert. Die Lsg. enthält dann die gebildete *Anthranilsäure*, die auf bekannte Weise isoliert werden kann.

Kl. 12q. Nr. 133951 vom 25/4. 99. [6/9. 1902].
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung der α_1-Nitro-α_2-naphtylamin-α_4-sulfosäure.* α_1,α_2-*Naphtylaminmonosulfosäure* läfst sich direkt durch Nitrieren in Lsg. von konz. Schwefelsäure in α_1-Nitro-α_2-naphtylamin-α_4-sulfosäure überführen, ohne dafs eine vorherige Acetylierung nötig ist.

Kl. 12q. Nr. 134234 vom 1/9. 1901. [8/9. 1902].
F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung von Salicylid.* Die Darst. geschieht in der Weise, dafs man *Acetsalicylsäure* 5 bis 6 Stdn. lang auf 200—210° erhitzt, das Reaktionsprod. mit W. auskocht, es sodann in Aceton oder ähnlich wirkenden Lösungsmitteln löst und mit W. fällt.

Das so erhaltene Salicylid bildet ein weifses, in W. und Ä. so gut wie unl., in h. A. swl., völlig geschmackloses Pulver. Mit A. ausgekocht, giebt die Lsg. keine Rk. auf Salicylsäure. Das Salicylid ist ll. in Chlf., Eg., Bzl. und namentlich in Aceton. Es fängt bei 110° an zu sintern, wird bei 130° wachsartig, bei 160° dickfl., um endlich bei 210° zu schmelzen. Es läfst sich nicht unzers. destillieren. Mit ätzenden Alkalien gekocht, liefert es, völlig in Lsg. gehend, rasch u. leicht salicylsaures Salz; auch kohlensaure Alkalien zers. es in der Hitze, und sogar in 2—5%iger Lsg. bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. Von SS. wird es mit Ausnahme von konz. Schwefelsäure, welche es in *Sulfosalicylsäure* überführt, nicht gespalten. In Salpetersäure, der 20—25% rauchende S. zugesetzt sind, löst es sich unter Nitrierung zu *Trinitrosalicylid.* Dasselbe krystallisiert aus W. in schönen, bei 121,5° schm. Krystallen u. schmeckt sehr bitter. Die Lsgg. des Nitrokörpers reagieren gleichfalls nicht mit Eisenchlorid. Von der *Trisalicylosalicylsäure*, zu der KRAUT (Ann. der Chemie **74**. [neue Reihe] 13) gelangte, weil er beim Erhitzen der Acetsalicylsäure die Rk. nicht zu Ende führte, sondern vorzeitig abbrach, unterscheidet sich das vorliegende Salicylid, welches glatt und fast quantitativ entsteht, dadurch scharf, dafs es in A. swl., in Ä. unl. ist und die Salicylsäurerk. nicht liefert, während die Trisalicylosalicylsäure infolge des Vorhandenseins der freien Phenolgruppe in weingeistiger Lsg. diese Rk. giebt.

Kl. 12q. Nr. 134401 vom 19/11. 99. [8/9. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von β-Naphtol u. dessen Derivaten aus β-Naphtylamin u. dessen Derivaten.* β-Naphtylamin und dessen Derivate werden durch Erhitzen mit schwefliger S. und wss. Bisulfitlsg. oder mit letzteren allein unter Anwendung wesentlich gröfserer Mengen dieser Agenzien, als zur Erreichung des im Patent 114974 (vergl. C. **1900**. II. 1093) beschriebenen Resultats dienlich ist, in die Schwefligsäureester der entsprechenden Naphtolderivate übergeführt und diese alsdann, z. B. durch Einw. von Alkali oder anderweitig, z. B. durch Erhitzen mit Mineralsäuren, verseift. Nach der Patentschrift wurde auf diese Weise die *2,8-Naphtylaminsulfosäure* in die bekannte *2,8-Naphtolsulfosäure*, das *2,7-Naphtylendiamin* in das *2,7-Amidonaphtol*, die *2,6-Naphtylaminsulfosäure* in die *2,6-Naphtolsulfosäure*, die *2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure* in die *2,5,7-Dioxynaphtalinmonosulfosäure* und die *2,5,7-Naphtylamindisulfosäure* in die *2,5,7-Naphtoldisulfosäure* übergeführt.

Kl. 22a. Nr. 134029 vom 23/11. 1900. [6/9. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von substantiven Farbstoffen.* Reinblaue substantive Disazofarbstoffe, die sich aufserdem durch Licht- und Säurekochechtheit auszeichnen, werden erhalten, wenn man 1 Mol. der Tetrazoverb. des *Dianisidins*, gleichgültig, in welcher Reihenfolge, mit 1 Mol. *2-Phenylamido-5-naphtol-7-sulfosäure* und 1 Mol. *1,8-Amidonaphtol-4-sulfosäure* oder *1,8-Amidonaphtol-5-sulfosäure* kuppelt.

Die 2-Phenylamido-5-naphtol-7-sulfosäure (s. Patentschrift 114248; C. **1900**. II. 997) wird in einfacher Weise nach dem Verf. des Patents 122570 (vgl. C. **1901**. II. 670) aus der *2,5-Dioxynaphtalin-7-sulfosäure* dargestellt und soll als *Phenyl-J-säure* bezeichnet werden.

Kl. 48b. Nr. 134428 vom 21/12. 1901. [6/9. 1902].

Göttig, Berlin, *Verfahren zur Vergoldung von Metallen mittels selbstthätiger Reduktion.* Um durch einfaches Einpinseln oder Eintauchen auf *Nickel*, *Stahl* und *Silber* Vergoldungen herzustellen, werden sauerstofffreie, *schwefelhaltige Goldverbindungen*, welche in W. und organ. Fll. (Alkoholen) gel. sind, benutzt. So ergeben sich z. B. aus *Goldchlorid*lsg. mit *Natriumsulfid*lsg., A. und Putzmitteln meistens bräunliche, aus Goldchloridlsg., A. und *Natriumarsenpersulfid*lsg. unter B. von Goldarsenpersulfid ($2 Au_2S_3As_2S_5$) mitunter rötliche Beläge, aus Goldchloridlsg. mit überschüssiger *Rhodanammonium*lsg., A. und *Oxalsäure*- oder *Weinsäure*lsg. meist gelbe Überzüge, wobei die Farbe der Vergoldungsschicht wesentlich auch von der Natur des zu vergoldenden Metalles abhängt.

Kl. 53g. Nr. 134247 vom 5/3. 1901. [12/9. 1902].

Carl Ballani, Breslau, *Verfahren zur Abscheidung der Eiweifsstoffe des Blutes in Pulverform.* Wird Salz, z. B. Kochsalz, dem unter allmählicher Hitzeeinwirkung stehenden Blute beigemengt, so wird in demselben Mafse die Ausscheidung der festen *Eiweifsstoffe* bewirkt, als sich das feste Salz in dem Blutwasser löst. Der entstehende schwammige Eiweifskörperbrei läfst sich von dem nicht chemisch gebundenen W. leicht auf mechanischem Wege, z. B. durch Ablaufenlassen, trennen und verwandelt sich, nachdem er getrocknet ist, in ein feines, amorphes Pulver. Hiernach gestaltet sich das neue Verf. in der Weise, dafs frisches, defibriniertes Blut mit 10—15% *Koch*-, *Glauber*- oder ähnlichen *Salzen* versetzt, das Gemisch allmählich erhitzt und der erhaltene Eiweifskörperbrei in obiger Weise zur Trockne gebracht wird. Nach dem bisherigen Verf. konnte ein so feines, pulverförmiges Prod. nicht erhalten werden, sondern diese Prodd. bedurften noch einer energischen Zerkleinerung.

Schlufs der Redaktion: den 8. September 1902.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Der bekannte Verfasser bietet in diesem Werkchen eine alphabetische Zusammenstellung derjenigen Chemiker aller Zeiten und Völker, welche durch ihre Entdeckungen und Arbeiten ihren Namen mit der Geschichte der Wissenschaft verknüpft haben. Zuverlässige Geburts-, Lebens- und Todesdaten, prägnante Charakterisirung der Stellung eines Jeden in der Wissenschaft, sorgfältige bibliographische Angaben der Hauptwerke sind in diesem handlichen Bändchen für ca. 800 Chemiker vereinigt, so dass dasselbe gleichsam in nuce eine Geschichte und Bibliographie der Chemie bildet.

Patentanwalts-Bureau
A. Kuhnt & R. Deissler
Berlin N.W. 6.
Gegr. 1878

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Die Bandnummern von ca. 180 der wichtigsten Journale, aus denen regelmässig für das Chemische Centralblatt referirt wird, sind für den Zeitraum von 1887—1901 synchronistisch in

= zwei Zeittafeln =

geordnet, von welchen die erste den Zeitraum 1887—1896, die zweite die Jahre 1897—1901 umfasst. Diese Tafeln sind zusammen zum Preise von 1 Mark käuflich, die Tafel über die Jahre 1897—1901 wird einzeln zum Preise von 50 Pfg. abgegeben. Man bittet, die Beträge an die Geschäftsstelle der Deutschen chemischen Gesellschaft — Berlin *W.*, Sigismundstr. 4 — unter genauer Angabe der Adresse einzusenden, worauf die Zusendung portofrei erfolgen wird.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Soeben erschien in Sonderausgabe aus den »Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft«:

August Wilhelm von Hofmann.

Ein Lebensbild,

im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft

verfasst von

Jacob Volhard und Emil Fischer.

284 Seiten in -8 mit 2 Bildnissen in Photogravüre und mit Abbildungen im Text.

Preis 9 Mark.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Ferd. Tiemann,

Ueber die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl.

50 Seiten in 8. — Preis **1 Mark.**

Geschichte und Systematik der Indigo-Synthesen

mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

Von **Arnold Reissert.**

27 Seiten gr. 8. — Preis 1 **Mark.**

Patent-Bureau Richard Lüders

Patentanwälte Dr. B. Alexander-Katz und A. Ohnimus.

GÖRLITZ. BERLIN NW. 7, MITTELSTR. 24.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Theil: Dr. Hesse, Leipzig.